

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **ZAVRŠNI RAD**

**Josip Lubina**

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

**Izv. prof. dr. sc. Darko Landek**

Student:

**Josip Lubina**

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru izv.prof.dr.sc. Darku Landeku na odvojenom vremenu te pomoći oko izrade ovog rada.

Zahvaljujem se poslijedoktorandu dr.sc. Saši Kovačiću na strpljenju i pomoći oko provedbe i izrade eksperimentalnog dijela rada.

Hvala mojoj obitelji na podršci i razumijevanju tijekom mog školovanja.

Josip Lubina



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Josip Lubina**

Mat. br.: 0035192639

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje utjecaja debljine prevlake PACVD TiN na prionjivost na površinu alatnog čelika za topli rad**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Testing the influence of coating thickness PACVD TiN adhesion to the surface of the tool steel for hot work**

Opis zadatka:

Postupkom plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) proizvode se površinski slojevi specifičnih svojstava na konstrukcijskim dijelovima i alatima. Prema dostupnoj literaturi i izvorima informacija u radu treba opisati provedbu postupka PACVD i međusobno usporediti svojstva tvrde prevlake TiN dobivenih ovim postupkom s naglaskom na ispitivanja njihove prionjivosti na podlogu od alatnog čelika za topli rad.

U eksperimentalnom dijelu rada planirati pokuse te provesti ispitivanja prionjivosti i nanotvrdoće prevlake TiN različitih debljina na podlozi od alatnog čelika X37CrMoV5-1. Određivanje debljine prevlake provesti kalotestom i analizom skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Prionjivost prevlake ispitati određivanjem stupnja prionjivosti prema normi VDI 3198 i metodom brazdanja. Statističkim metodama analizirati utjecaj debljine prevlake na njenu prionjivosti i preporučiti optimalnu debljinu prevlake TiN za podlogu ispitivanog čelika

Zadatak zadan:

30. studenog 2016.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek

Rok predaje rada:

1. rok: 24. veljače 2017.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2017.

3. rok: 22. rujna 2017.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27.2. - 03.03. 2017.

2. rok (izvanredni): 30. 06. 2017.

3. rok: 25.9. - 29. 09. 2017.

v.d. predsjednika Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY .....	VIII
UVOD .....	1
1. KALUPI OD ALATNIH ČELIKA ZA TOPLI RAD .....	2
1.1 Zahtjevi na materijal za kalupe za preradu metala.....	2
1.2 Kemijski sastav i osnovna toplinska obrada čelika X38CrMoV5–3 .....	5
1.3 Nitriranje čelika X38CrMoV5–3 .....	9
1.3.1 Nitriranje u plinu.....	11
1.3.2 Nitriranje u solnim kupkama .....	13
1.3.3 Nitriranje u plazmi .....	14
2. ZAŠTITA POVRŠINE ALATA PREVLAKOM PACVD TiN.....	16
2.1 Opis postupka PACVD .....	17
2.2 Radni parametri PACVD postupka.....	20
2.3 Primjeri primjene TiN prevlaka .....	24
3. METODE KARAKTERIZACIJE TANKIH PREVLAKA.....	27
3.1 Ispitivanje debljine prevlake .....	27
3.2 Ispitivanje nanotvrdoće .....	30
3.3 Ispitivanje prionjivosti .....	31
3.3.1 Ispitivanje adhezivnosti prevlake utiskivanjem Rockwell C indentora.....	32
3.3.2 Ispitivanje adhezivnosti prevlaka metodom brazdanja .....	33
4. EKSPERIMENTALNI DIO .....	36
4.1 Uzorak i parametri prevlačenja .....	36
4.2 Priprema uzorka za ispitivanja .....	38
4.3 Ispitivanje debljine TiN prevlake kalotestom .....	39
4.4 Analiza debljine i izgleda prevlake SEM i EDS metodom.....	43

---

4.5	Ispitivanje nanotvrdoće prevlake TiN .....	50
4.6	Ispitivanje adhezivnosti prevlake TiN metodom brazdanja.....	52
4.7	Ispitivanje prionjivosti metodom utiskivanja Rockwell C indentora.....	54
5.	ZAKLJUČAK.....	59
	LITERATURA.....	60

## POPIS SLIKA

Slika 1 Tlačni lijev [2]: a) Posuda za ulje kamionskog motora, b) Kalup za tlačni lijev .....	2
Slika 2 Raspored temperature kalupa tijekom ciklusa lijevanja [1] .....	3
Slika 3 Utjecaj temperature austenitizacije na veličinu zrna te tvrdoću [5] .....	6
Slika 4 TTT dijagram alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5-3 [5] .....	7
Slika 5 Utjecaj temperature popuštanja na postignutu tvrdoću [3] .....	8
Slika 6 Toplinska obrada visokolegiranih alatnih čelika za topli rad .....	8
Slika 7 Fe-N dijagram stanja [7] .....	9
Slika 8 Izgled nitriranog sloja [9] .....	10
Slika 9 Sastav nitriranog sloja ovisan o vrsti nitriranog čelika [9] .....	10
Slika 10 Primjer tehnološke podloge za određivanje trajanja nitriranja u zavisnosti od zahtijevane dubine nitriranja [9] .....	12
Slika 11 Ovisnost efektivne dubine nitriranja o vrsti čelika i trajanju nitriranja za nitriranje u postupkom TENIFER [10] .....	13
Slika 12 Koebel-ov model plazmatskog nitriranja [11] .....	14
Slika 13 Shematski prikaz PACVD uređaja [13] .....	18
Slika 14 Utjecaj napona plazme na brzinu taloženja prevlake TiN[17] .....	22
Slika 15 Utjecaj napona plazme na tvrdoću prevlake TiN [17] .....	22
Slika 16 Utjecaj napona plazme na iznos zaostalih naprezanja u prevlaci TiN [17] .....	23
Slika 17 Rezni alati prevučeni TiN prevlakom. a)spiralno svrdlo [18], b) rezna pločica [19], c) odvalno glodalo [20] .....	25
Slika 18 Ručica mjenjača [21] .....	25
Slika 19 Implantat za umjetni kuk dodatno zaštićem prevlakom TiN[22] .....	25
Slika 20 Šaržiranje pri velikoserijskoj proizvodnji [21] .....	26
Slika 21 Polovica kalupa za tlačni lijev aluminijskih legura prevučena TiN prevlakom [16].	26
Slika 22 Uređaj za određivanje debljine prevlake [23] .....	27
Slika 23 Shematski prikaz mjerenja otiska [24] .....	28
Slika 24 Trag trošenja nakon ispitivanja debljine prevlake TiN na alatnom čeliku za topli rad .....	29
Slika 25 Mjere i izgled indentora i otiska pri ispitivanju tvrdoće metodom Vickers [26] .....	30

Slika 26 Četiri vrste između podloge i prevlake [25]: a) oštra granica, b) kemijski spoj, c) difuzijska granica, d) mehanički spoj.....	31
Slika 27 Shematski prikaz mjerenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja indentora [25] .....	32
Slika 28 Šest razreda kvalifikacije mjerenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja Rockwell C indentora prema normi VDI 3198 [25].....	33
Slika 29 Shematski prikaz ispitivanja adhezivnosti prevlake metodom brazdanja [25] .....	34
Slika 30 Podjela pukotina u tragu brazdanja [27] .....	35
Slika 31 Prikaz položaja ispitivanog uzorka tijekom prevlačenja i položaj otisaka [28].....	38
Slika 32 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi ispitnog uzorka .....	39
Slika 33 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi ispitnog uzorka .....	40
Slika 34 Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi ispitnog uzorka .....	40
Slika 35 Usporedba ovisnosti srednjih vrijednosti debljine TiN prevlake prednje, stražnje i bočne plohe o udaljenosti od podloge ispitnog uzorka. ....	41
Slika 36 Izgled rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od donje površine šipke s TiN prevlakom na: a) prednjoj plohi, b) stražnjoj plohi, c) bočnoj plohi .....	44
Slika 37 Srednja debljina prevlake TiN na uzorku izrezanom 5 mm od donje površine šipke određena SEM analizom .....	45
Slika 38 Izgled rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od gornje površine šipke s TiN prevlakom na: a) prednjoj plohi, b) stražnjoj plohi, c) bočnoj plohi .....	46
Slika 39 Srednja debljina prevlake TiN na uzorku izrezanom 5 mm od gornje površine šipke određena SEM analizom .....	47
Slika 40 Rezultati EDS analize rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od donje površine šipke s TiN prevlakom na stražnjoj plohi uzorka.....	48
Slika 41 Kemijski sastav rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od donje površine šipke s TiN prevlakom na stražnjoj plohi uzorka .....	48
Slika 42 Rezultati EDS analize rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od gornje površine šipke s TiN prevlakom na stražnjoj plohi uzorka.....	49



---

Slika 43 Kemijski sastav rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od gornje površine šipke s TiN prevlakom na stražnjoj plohi uzorka .....	49
Slika 44 Raspodjela srednje vrijednosti tvrdoće ovisna o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi uzorka.....	50
Slika 45 Raspodjela srednje vrijednosti tvrdoće ovisna o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi uzorka.....	51
Slika 46 Raspodjela srednje vrijednosti tvrdoće ovisna o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi uzorka.....	51
Slika 47 Raspodjela srednje vrijednosti kritične sile Lc1 u ispitivanju prevlake TiN brazdanjem na različitim udaljenostima od podloge (katode).....	52
Slika 48 Raspodjela srednje vrijednosti kritične sile Lc2 u ispitivanju prevlake TiN brazdanjem na različitim udaljenostima od podloge (katode).....	53
Slika 49 Raspodjela srednje vrijednosti kritične sile Lc3 u ispitivanju prevlake TiN brazdanjem na različitim udaljenostima od podloge (katode).....	53
Slika 50 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi uzorka: a) otisci na lijevoj strani plohe, b) otisci na desnoj strani plohe .....	54
Slika 51 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi uzorka: a) otisci na lijevoj strani plohe, b) otisci na desnoj strani plohe .....	55
Slika 52 Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi uzorka: a) otisci na lijevoj strani plohe, b) otisci na desnoj strani plohe .....	56
Slika 53 Prikaz međusobne ovisnosti prionjivosti i debljine prevlake ispitivanog uzorka: a) prednja ploha, b) stražnja ploha, c) bočna ploha.....	58

## **POPIS TABLICA**

Tablica 1 Skupine alatnih čelika za topli rad .....	4
Tablica 2 Raspon radnih parametara PACVD procesa [16] .....	20
Tablica 3 Glavni radni parametri nitiranja [17] .....	21
Tablica 4 Kemijski sastav alatnog čelika X38CrMoV5–3 .....	36
Tablica 5 Parametri procesa prevlačenja prevlakom TiN .....	37

## **SAŽETAK**

U radu je opisano ispitivanje utjecaja debljine prevlake na prionjivost na površinu alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5–3. Prevlaka TiN je dobivena plazmatski potpomognutim prevlačenjem iz parne faze (PACVD). Debljina prevlake određena je kalotestom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Prionjivost prevlake ispitana je prema normi VDI 3198 i metodom brazdanja. Ispitivanje nanotvrdoće na karakterističnim mjestima prevlake provedeno je metodom Vickers. Iz provedenih ispitivanja utvrđeno je da položaj obratka u odnosu na smjer nastrujavanja plinova ne utječe na debljinu prevlake niti na kvalitetu prionjivosti prevlake. Značajan utjecaj na debljinu prevlake pokazuje udaljenost dijela prevlaćene površine od katode PACVD uređaja. Područje s najvećom debljinom prevlake nalazi se na udaljenosti od 10 do 50 mm od podloge (katode).

**Ključne riječi:** PACVD, TiN, X38CrMoV5–3.

## **SUMMARY**

In this paper, the effect of the coating thickness on the surface adhesion of the hot work tool steel X38CrMoV5–3, is described. TiN coating was produced by plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD). Coating thickness is determined by ball rotation test (Calotester) and scanning electron microscope (SEM). Coating adhesion is determined according to the VDI 3198 norm and scratch test. Nanohardness tests were carried out on the characteristic places of the coating and were conducted by the Vickers method. From tests carried out it has been found that the position of the workpiece in relation to the gas upstream flow direction does not affect the thickness of the coating nor the quality of coating adhesion. Distance of the part's coated surface from the PACVD machine cathode, shows significant influence on the coating thickness. The area with the greatest thickness of the coating is located at a distance of 10 to 50 mm from the base (cathode).

**Key words:** PACVD, TiN, X38CrMoV5–3.

## UVOD

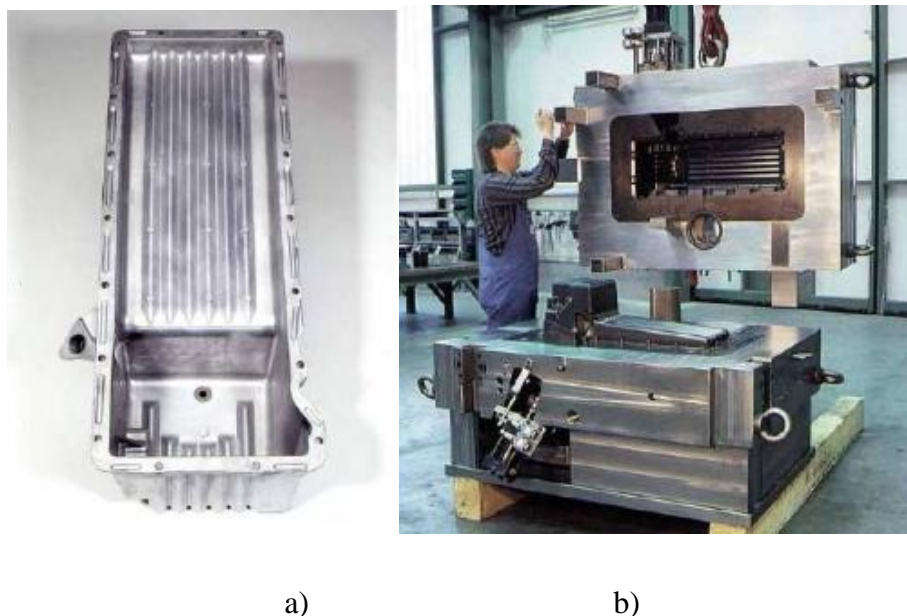
Postupak plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*, PACVD postupak) razvijen je na temelju postupaka kemijskog prevlačenja iz parne faze (engl. *Chemical Vapour Deposition*, CVD) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (engl. *Physical Vapour Deposition*, PVD). Pri tome su uklonjeni glavni nedostaci oba navedena postupka: visoka temperatura CVD postupka (između 900 do 1000 °C) i potreba za ostvarenjem direktne vidljivosti površine obratka i izvora materijala prevlake (engl. *line of sight*) nužna za provedbu PVD postupka. Postupak PACVD koristi energiju plazme za ionizaciju i disocijaciju plinova i para prekursora, aktivaciju kemijskih procesa te djelomično za zagrijavanje supstrata. Glavna prednost ovog postupka je niža temperatura prevlačenja (između 400 do 650 °C) i veća brzina taloženja prevlake u odnosu na klasični CVD postupak. Niže vrijednosti temperature PACVD prevlačenja pogodne su za prevlačenje niza metalnih materijala: konstrukcijskih čelika za poboljšavanje, visokolegiranih alatnih čelika za hladni rad, alatnih čelika za topli rad, MARAGING čelika, brzoreznih čelika, titanovih legura i dr.

U radu će se istražiti svojstva PACVD prevlake TiN nanešene na alatni čelik za topli rad X38CrMoV5–3 koji je kemijskim sastavom, svojstvima i primjenom praktički identičan čeliku X37CrMoV5-1. Čelik X37CrMoV5-1 nije bio dostupan u zadovoljavajućim dimenzijama i stanju obrade u tijeku izrade rada. Na prethodno prevučenom ispitnom uzroku od čelika X38CrMoV5–3 provesti će se ispitivanja prionjivosti, nanotvrdoće i debljine TiN prevlake. Na temelju dobivenih rezultata istražiti će se utjecaj položaja obratka u odnosu na smjer nstrujavanja plinova, na debljinu TiN prevlake i promjena debljine prevlake ovisno o udaljenosti od podloge (katode).

## 1. KALUPI OD ALATNIH ČELIKA ZA TOPLI RAD

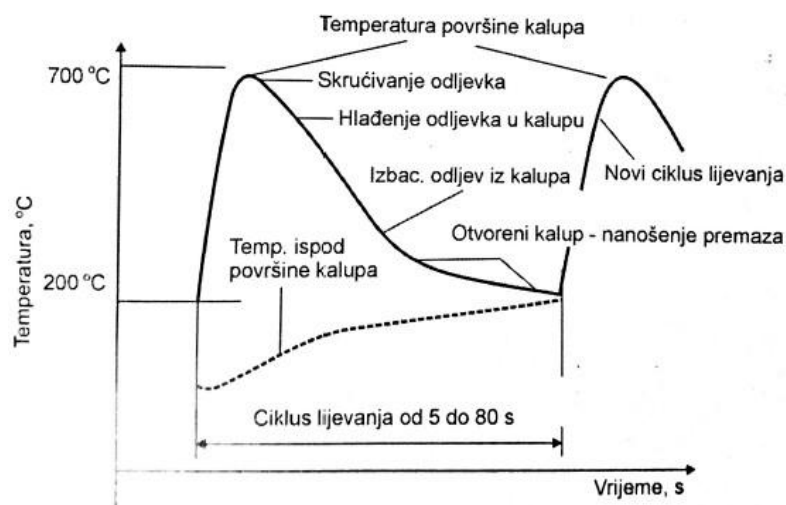
### 1.1 Zahtjevi na materijal za kalupe za preradu metala

U kalupu za tlačni (visokotlačni) lijev pojavljuju se složena mehanička i toplinska, naprezanja te trošenje i korozija. Tehnologija tlačnog lijeva je proces proizvodnje odljevaka u kojem se litina uvodi u višekratni kalup pod tlakom od 10 do 210 MPa. Tlak se u kalupu održava sve dok se skrućivanje odljevka potpuno ne završi. Za tlačni lijev aluminija temperature kalupa se nalaze u rasponu od 120 do 220 °C [1]. Na slici 1 prikazan je primjer kalupa za tlačni lijev aluminijskih legura i pripadajući odljevak.



**Slika 1** Tlačni lijev [2]: a) Posuda za ulje kamionskog motora, b) Kalup za tlačni lijev

Tijekom ciklusa tlačnog lijeva u kalupu nastaju cikličke promjene temperature na radnoj površini i rubnom sloju do dubine 2 mm. Ciklička promjena temperature uz radnu površinu gravure ili gnijezda ( ali i ispod nje) izaziva težnju površinskih slojeva prema cikličkom rastezanju i stezanju. No kako hladnija jezgra ne dopušta dilataciju, u površinskim se slojevima materijala gravure javljaju ciklički promjenjiva tlačna i vlačna naprezanja [3]. Na slici 2 prikazan je raspored temperature kalupa tijekom ciklusa lijevanja.



**Slika 2** Raspored temperature kalupa tijekom ciklusa lijevanja [1]

Na najviše opterećenim dijelovima gravure tlačna naprezanja mogu lokalno porasti i iznad granice tečenja alatnog materijala te izazvati plastičnu deformaciju rubnog sloja. Ohlađivanjem radne površine kalupa povećavaju se vlačna naprezanja, nastala zajedničkim djelovanjem zaostalih naprezanja nakon kaljenja i izmjeničnih toplinskih naprezanja. Opisana ciklička promjena temperature i naprezanja dovodi do pojave toplinskog umora površine.

Iz navedenog slijedi da se na materijal za kalupe za rad u toplom stanju postavljaju sljedeći zahtjevi:

- visoka žilavost uz visoku granicu razvlačenja ( $R_e$ )
- otpornost na pojavu plastičnih deformacija
- povišena otpornost na toplinske šokove i toplinski umor
- dobra toplinska vodljivost
- povišena otpornost na trošenje abrazijom, adhezijom
- povišena otpornost na visokotemperaturnu koroziju (intenzivnu oksidaciju)

Za izradu kalupa za tlačni lijev uobičajeno se primjenjuju alatni čelici za topli rad otporni na popuštanje pri radnim temperaturama višim od 200 °C [4]. U tablici 1 prikazane su tri uobičajene skupine alatnih čelika za topli rad. Otpornost na popuštanje obuhvaća neželjene pojave zbog dugotrajne izloženosti povišenim temperaturama kao što su: sniženje tvrdoće

(mekšanje), promjene mikrostrukture, toplinski umor. U radu je kao podloga za prevlačenje PACVD postupkom odabran visokolegirani alatni čelik za topli rad oznake **X38CrMoV5–3**.

**Tablica 1** Skupine alatnih čelika za topli rad

Legirni sustav	Oznaka čelika	Sastav, %				
		C	Si	Cr	Mo	V
Ni-Cr-Mo-V	56NiCrMoV7	0,55		1	0,5	0,1
Cr-Mo-V	X37CrMoV5-1	0,4	0,4	5	3	0,4
W-Cr-V	X30WCrV9-3	0,3		2,5	9	0,4



## 1.2 Kemijski sastav i osnovna toplinska obrada čelika X38CrMoV5–3

Alatni čelik X38CrMoV5–3 pripada skupini visokolegiranih alatnih čelika za topli rad s uobičajenim sadržajem oko 5 %Cr i 1-3 %Mo. Niskim masenim udjelom ugljika postiže se dobra žilavost i dobra otpornost na toplinski umor. Legiranje karbidotvorcima –W, Mo, Cr i V omogućuju pri popuštanju stvaranje karbida popuštanja pa se na taj način povisuje i otpornost na popuštanje i otpornost na trošenje. Volfram značajno povisuje tvrdoću i čvrstoću u toplom stanju a Cr, Mo i Ni prokaljivost.

Zbog povećanja žilavosti i prokaljivosti čelici se legiraju niklom, a za poboljšanje dinamičke izdržljivosti silicijem. Povišen udio legiranih elemenata naročito volframa, uvjetuje smanjenje toplinske vodljivosti i povećanje osjetljivosti na nagle promjene temperature [4].

Uobičajen slijed toplinske obrade alatnih čelika za topli rad sastoji se od:

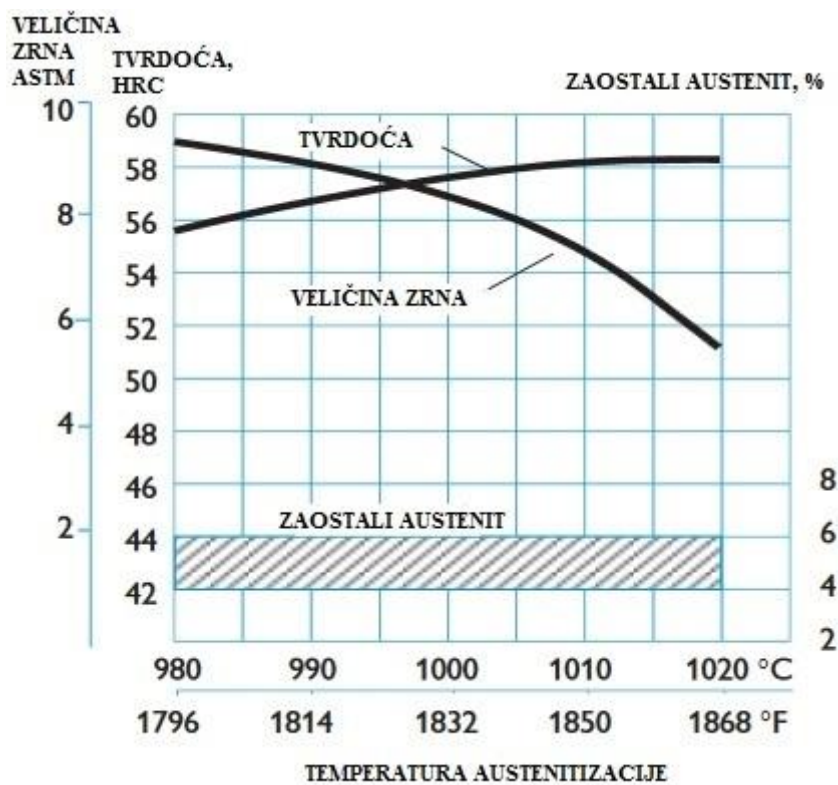
- žarenja (sferoidizacijsko žarenje te žarenje za redukciju zaostalih naprezanja),
- kaljenja,
- višestrukog visokotemperaturnog popuštanja.

Sferodizacijskim žarenjem karbidi se prevode u kuglasti oblik što rezultira nižom tvrdoćom čelika a to utječe na poboljšanu obradljivost odvajanjem čestica. Ono se provodi duljim držanjem oko temperature  $A_{c1}$  nakon čega slijedi sporo ohlađivanje.

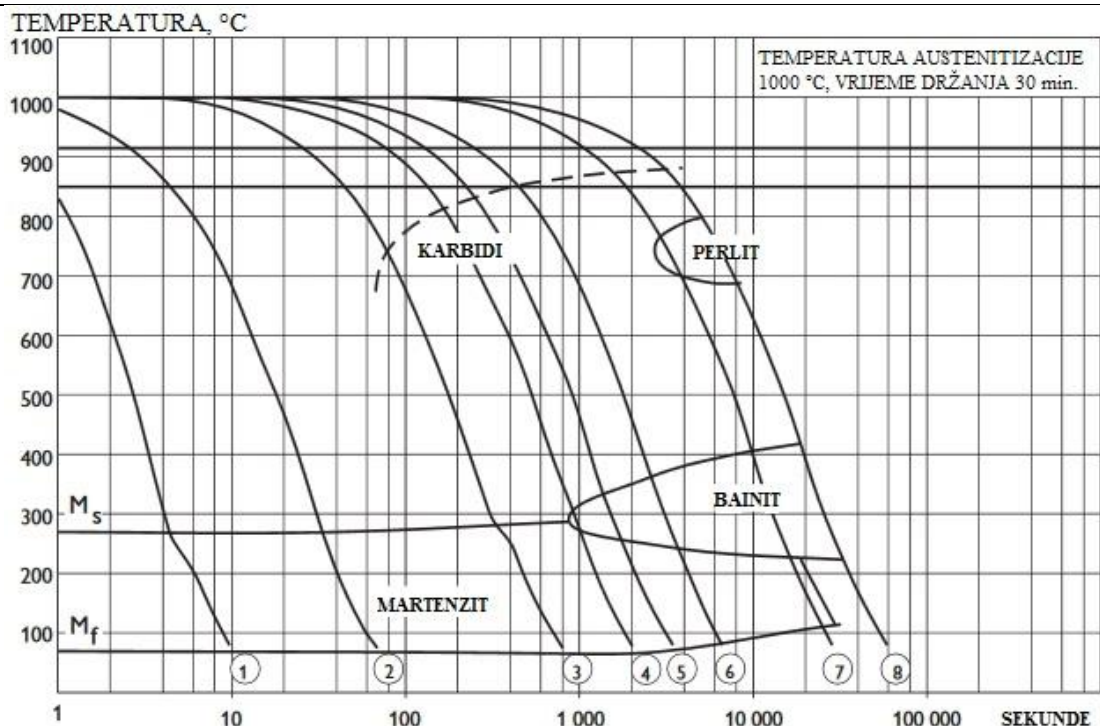
Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja izvodi se nakon obrade odvajanjem čestica, oblikovanja deformiranjem, zavarivanja ili neke druge obrade, s ciljem razgradnje zaostalih naprezanja. Temperature na kojima se izvodi su od 600 do 700 °C uz držanje od nekoliko sati pri čemu hlađenje predmeta mora biti sporo, jer bi inače mogla nastati nova toplinska naprezanja.

Kaljenje se sastoji od ugrijavanja na temperaturu austenitizacije koja se za ovu grupu čelika kreće u rasponu od 980 do 1050 °C. Temperaturu i vrijeme austenitizacije treba odabrati tako da se otope karbidi i da legirni elementi (Cr, Mo i W) uđu u austenit, a da zrna pritom ne pogrubi i tako snizi žilavost. Na slici 3 prikazan je utjecaj temperature

austenitizacije na veličinu zrna te tvrdoću uz obavezna dva predgrijavanja te gašenje koje mora biti nadkritično kako bi se postigla martenzitna mikrostruktura. Gašenje se može obaviti u ulju, plinskoj atmosferi ili toplim solnim kupkama. Na slici 4 prikazan je TTT dijagram za ispitivani čelik X38CrMoV5–3.

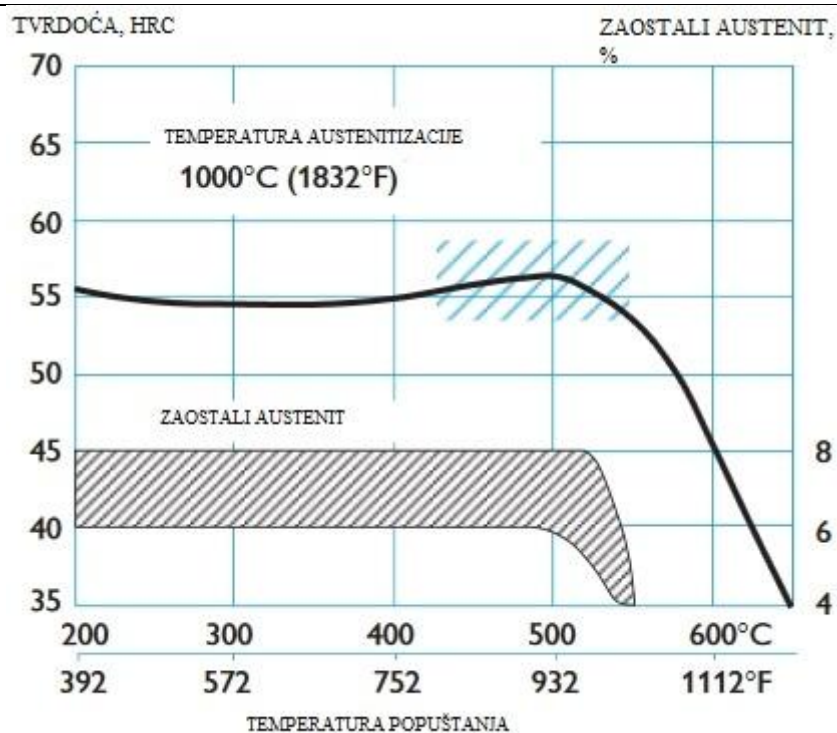


**Slika 3** Utjecaj temperature austenitizacije na veličinu zrna te tvrdoću [5]



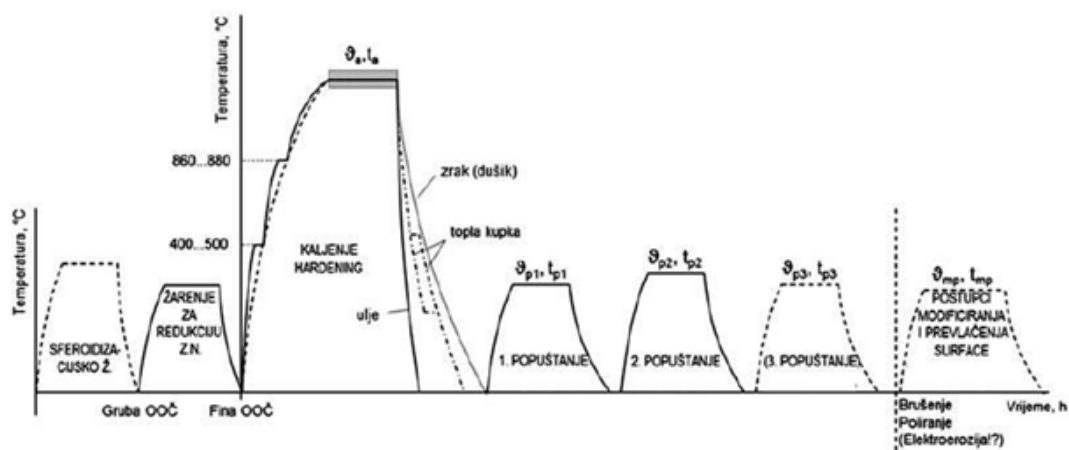
**Slika 4** TTT dijagram alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5-3 [5]

Popuštanje se provodi u svrhu povećanja žilavosti, sniženja zaostalih naprezanja te sniženja udjela zaostalog austenita kod kaljenog čelika pri čemu dolazi do sniženja tvrdoće što je neizbježna popratna pojava. Alati za topli rad popuštaju se dva ili tri puta u cilju transformacije zaostalog austenita. Jedno od popuštanja može se provesti nakon određenog vremena rada kako bi se razgradila zaostala naprezanja nastala u radu. Toplinski visokooterećene alate prije uporabe treba predgrijavati da bi se snizila toplinska naprezanja koja uzrokuju pojavu mrežastih pukotina od toplinskog umora [4]. Popuštanje se provodi u temperaturnom rasponu od 425 do 550 °C. Na slici 5 prikazan je utjecaj temperature popuštanja na postignutu tvrdoću.



Slika 5 Utjecaj temperature popuštanja na postignutu tvrdoću [3]

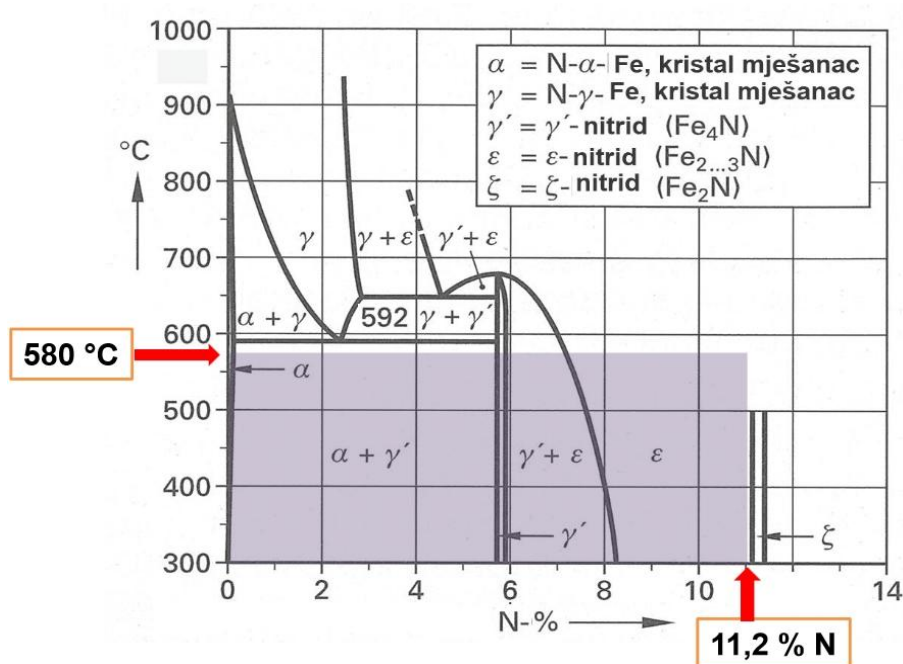
Dijagram čitavog postupka toplinske obrade čelika X38CrMoV5–3 prikazan je na slici 6.



Slika 6 Toplinska obrada visokolegiranih alatnih čelika za topli rad

### 1.3 Nitiranje čelika X38CrMoV5–3

Nitriranje je termodifuzijski postupak kada u površinu čelika difundira dušik (N) i dolazi do stvaranja nitrida. Na taj način čeliku su poboljšana svojstva, prvenstveno mu se povećava otpornost prema trošenju. Ovim se postupkom postižu dubine do oko 0,6 mm. U zavisnosti od koncentracije N mogu nastati različiti tipovi nitrida [6], što je vidljivo na slici 7.



Slika 7 Fe-N dijagram stanja [7]

Nitridi koji mogu nastati u zoni spojeva jesu sljedeći:

$\gamma'$  – nitridi, kemijskog sastava  $\text{Fe}_4\text{N}$ , ovaj se nitrid pojavljuje između 5,7 i 6,1 %N.

Ima FCC rešetku. Pretežno se javlja kod plinskog nitriranja.

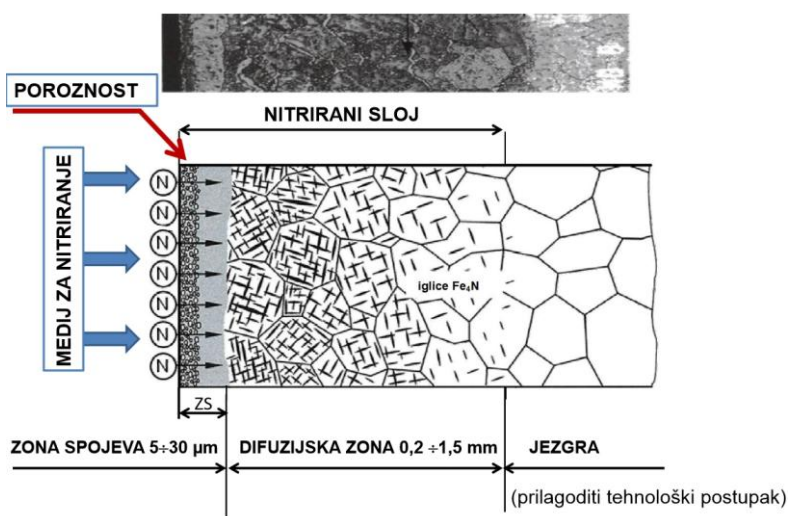
$\varepsilon$  – nitridi, kemijskog sastava  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , ovaj se nitrid pojavljuje između 7,8 i 11,3 %N.

Ima heksagonalnu rešetku. Pretežno se javlja kod nitriranja u solnim kupkama. Uz određenu tvrdoću posjeduje i dobru žilavost.

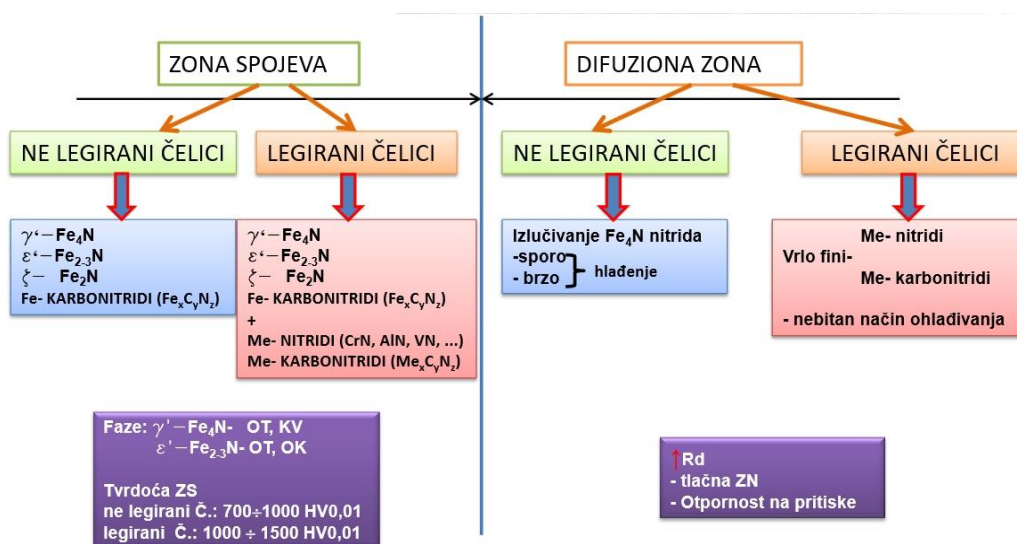
$\zeta$  – nitridi, kemijskog sastava  $\text{Fe}_2\text{N}$ , ovaj se nitrid pojavljuje između 11,1 i 11,35 %N.

Rešetka je ortorombska.

Prva dva nitrida,  $\gamma'$  i  $\varepsilon$ , su za tehniku nitriranja od bitnog značaja, dok je  $\xi$  nitrid praktički beznačajan [6]. Nitriranjem iznad 590 °C stvaraju se krhki i neupotrebljivi spojevi Fe-N, pa su zato temperature nitriranja u pravilu niže od 590 °C. Prema tome, u Fe-legurama neće biti pretvorbi (prekristalizacije), što omogućava toplinsku obradu bez promjene volumena, ako je prethodna toplinska obrada (npr. kaljenje i visokotemperaturno popuštanje) pravilno provedena [8]. Na slici 8 prikazan je izgled nitriranog sloja, te karakteristične dubine. Slika 9 prikazuje sastav nitriranog sloja ovisno o sastavu čelika



Slika 8 Izgled nitriranog sloja [9]



Slika 9 Sastav nitriranog sloja ovisan o vrsti nitriranog čelika [9]

Nitriranjem se postižu sljedeća svojstva [6]:

- povećana otpornost prema trošenju
- viša tvrdoća
- postojanost prema višim temperaturama ( od 500 do 550 °C)
- povećana dinamička izdržljivost
- povećana otpornost na koroziju
- male ili nikakve deformacije
- Žilavost nitriranih dijelova se smanjuje

Nitriranje se koristi za čitav niz proizvoda u različitim industrijama kao što su [6]:

- dijelovi motornih vozila: zupčanci, radilice, osovine,
- različiti dijelovi u industriji precizne mehanike,
- dijelovi pumpi (npr. rotori, osovine),
- alati za topli rad (prešanje, kovanje, lijevanje),
- rezni alati.

Nitriranje se može provoditi:

- u plinu
- u solnim kupkama
- u plazmi

### **1.3.1 Nitriranje u plinu**

U osnovi postoje dvije različite vrste nitriranja u plinu, s obzirom na aktivni plin:

- nitriranje u disociranom amonijaku i
- nitriranje u smjesi amonijaka i nekog drugog aktivnog plina (npr. CO<sub>2</sub>, CO ili O<sub>2</sub>).

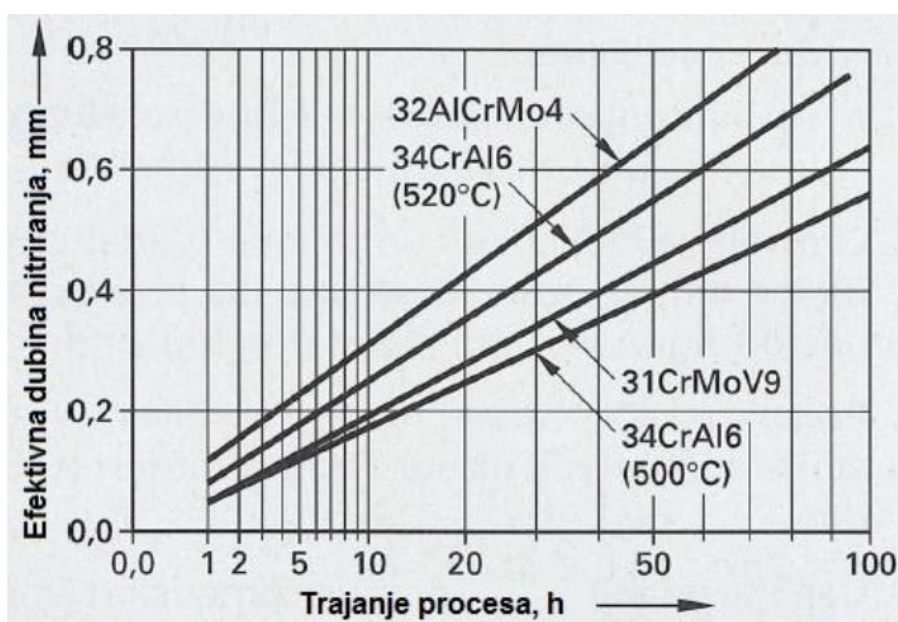


U slučaju nitiranja u čistom amonijaku dobiva se zona spojeva koja se pretežno sastoji od  $\gamma'$  – nitrida. Budući da je ta zona vrlo krhka (doduše i tvrda), ona se mora skinuti brušenjem prije nego se obradak isporuči u eksploataciju. Ovim nitiranjem se postižu vrlo velike dubine nitiranja, ali postupak traje do nekoliko desetaka sati.

U slučaju nitiranja gdje se osim amonijaka koristi i neki aktivni plin, moguće je dobiti zonu spojeva koja se sastoji od  $\gamma'$  i  $\epsilon$  nitrida, a variranjem količine i vrste dodanih plinova moguće je proizvesti i nitirani sloj bez zone spojeva. U površinu čelika, u slučaju ovih postupaka, osim N, difundiraju i C i O. Ovi postupci mogu se primjenjivati za sve čelike i željezne lijevove.

Danas su u primjeni različiti postupci kratkotrajnog nitiranja od kojih su komercijalno poznatiji slijedeći: Nikotrier (Nitemper) – Ipsen, Nitroc – Aichelin, Deganit – Degussa.

Navedeni postupci nitiranja provode se pri temperaturi od 570 °C. Proizvođači spomenute opreme daju tehnološke podloge (slika 10) za izbor trajanja nitiranja za određenu kvalitetu čelika u zavisnosti od željene dubine nitiranja [6].



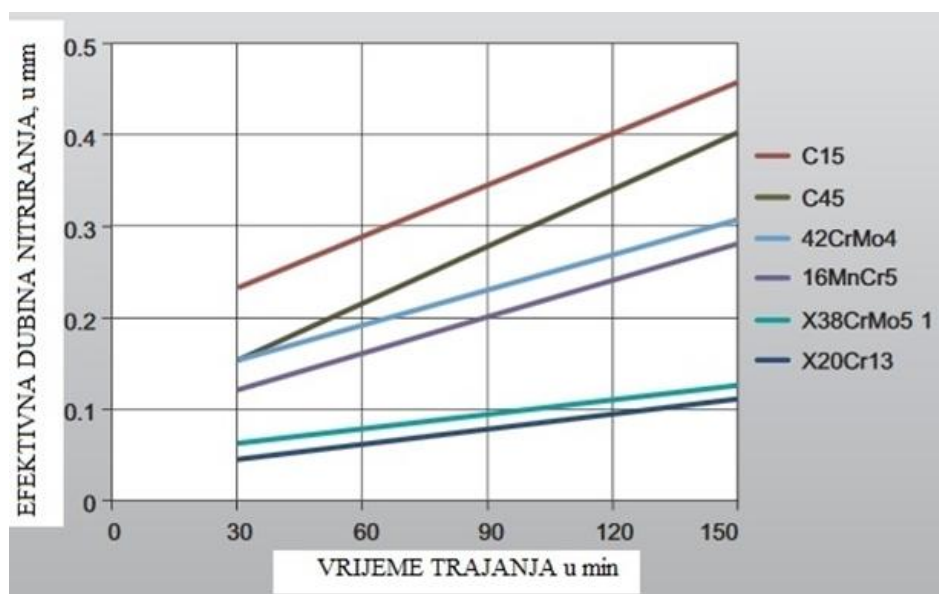
**Slika 10** Primjer tehnološke podloge za određivanje trajanja nitiranja u zavisnosti od zahtijevane dubine nitiranja [9]



### 1.3.2 Nitiranje u solnim kupkama

Od postupaka nitiranja u solnim kupkama u industriji je najzastupljeniji postupak TENIFER (Degussa). Kupka za nitiranje sadrži cijanatno-cijanidne soli, a tijekom rada se prati i regulira sastav cijanida, cijanata i željeza. Za optimalan rad solna kupka treba sadržavati od 2 do 4 % KCN i 36 % KCNO. Ukoliko se provjerom ustanovi drugačiji sastav, tada se mora dodati odgovarajuća sol, da bi kupka bila ispravna za rad. Sadržaj Fe (onečišćenje) u kupki ne smije biti viši od 0,2 %. Ukoliko je taj sadržaj viši, kupku obavezno treba odmuljiti, a što se obavlja posebnom napravom. Lonac u kojem se nalazi sol uobičajeno se izrađuje od kemijski čistog titana. Za vrijeme čitavog procesa nitiranja u kupku se upuhuje zrak u cilju održavanja potrebnog omjera cijanata i cijanida.

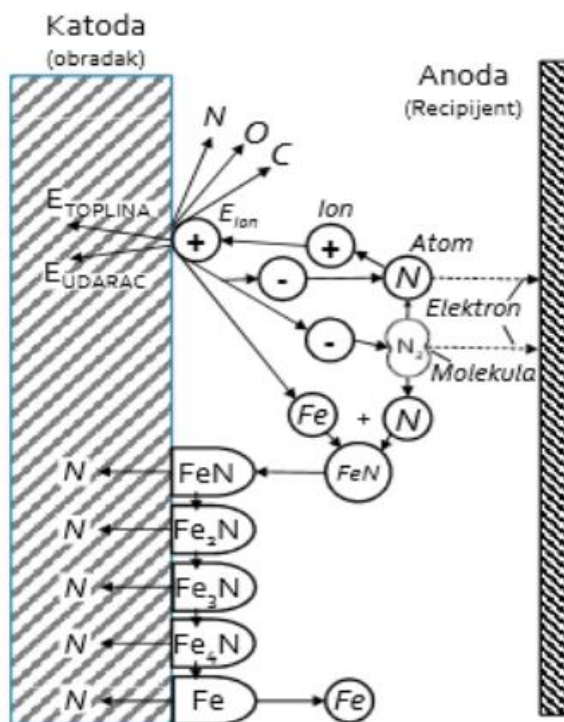
Zona spojeva nakon nitiranja TENIFER postupkom sastoji se pretežno od  $\epsilon$  – nitrida i izvanredno je otporna na adhezijsko trošenje. Svi čelici kao i lijevovi mogu se nitrirati ovim postupkom. Međutim, budući da se radi o otrovnim solima, u radu je potrebno poduzeti odgovarajuće mjere zaštite. Otpaci soli, žica od vezanja, voda od pranja dijelova moraju biti obavezno neutralizirani prije odlaganja, odnosno ispuštanja u okolinu [6]. Slika 11 prikazuje ovisnost efektivne dubine nitiranja o vrsti čelika i trajanju nitiranja.



**Slika 11** Ovisnost efektivne dubine nitiranja o vrsti čelika i trajanju nitiranja za nitiranje u postupkom TENIFER [10]

### 1.3.3 Nitiranje u plazmi

Osnovu čini jako strujno tinjajuće pražnjenje (plazma ) koje nastaje između katode i anode kada se između njih uspostavi napon. Pri djelovanju visokog napona (od 400 do 1200 V) dolazi do disocijacije i ioniziranja plina. Ioniziranjem plina elektroni bivaju usmjereni u smjeru anode a pozitivni ioni dušika u smjeru katode tj. u smjeru obradaka. Udaranjem iona dušika velikom energijom u površinu metalnih dijelova dolazi do zagrijavanja obratka i „otprašivanja” atoma željeza sa površine obratka. Otprašeni atomi željeza vežu se u plazmi s visoko reaktivnim atomima dušika u dušikom bogati željezni nitrid FeN [11]. Na slici 12 nalazi se Koebel-ov model plazmatskog nitiranja.



Slika 12 Koebel-ov model plazmatskog nitiranja [11]

Prednosti plazmatskog nitiranja [11]:

- preciznija kontrola procesa i parametara
- ekološki prikladan postupak

- mogu se nitrirati praktički svi čelici ( i nehrđajući), Fe ljevovi
- mogućnost automatizacije
- dobra ponovljivost procesa
- mogućnost selektivnog nitriranja
- manje deformacije

Nedostatci plazmatskog nitriranja [11]:

- složena i skupa oprema
- opasnost od pregrijavanja
- teškoće s homogenošću i mjerenjem temperature kod većih predmeta i složenijih geometrija

## 2. ZAŠTITA POVRŠINE ALATA PREVLAKOM PACVD TiN

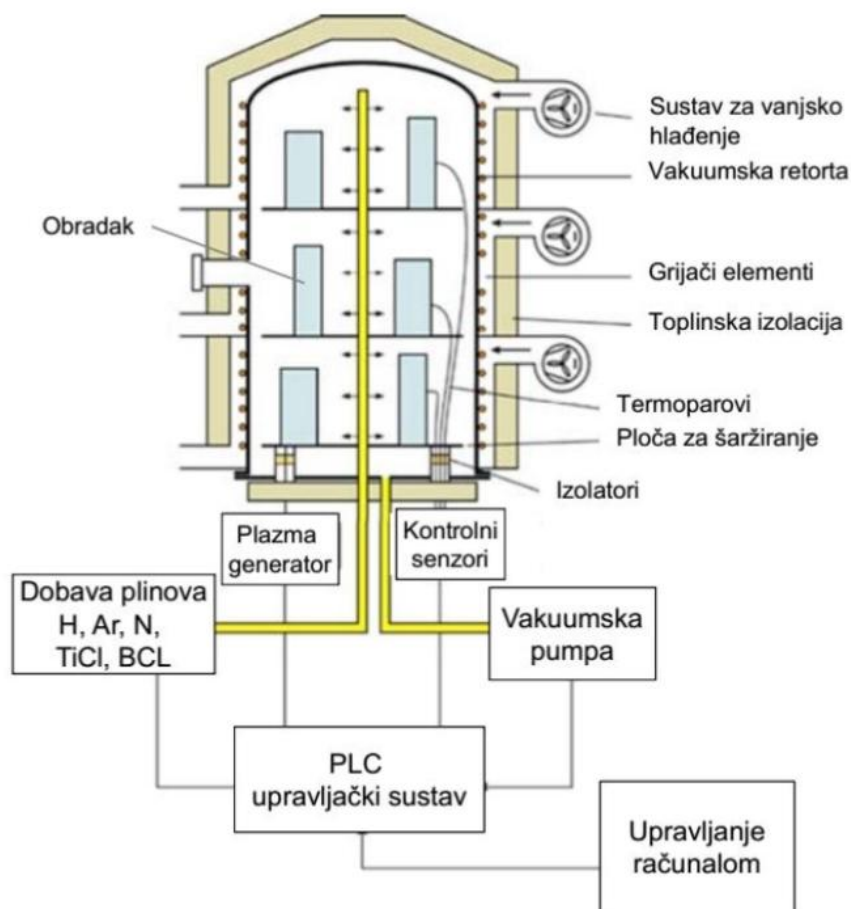
Industrijska primjena tvrdih prevlaka, otpornih na trošenje, započela je s kemijskim prevlačenjem iz parne faze (CVD) prije otprilike 30 godina. Radne temperature CVD postupka nalaze u intervalu od 800 do 1000 °C. Zbog potrebe za naknadnim kaljenjem i popuštanje čelika i mogućim promjenama ovaj postupak neprikladnim za većinu alatnih čelika.

Razvoj fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD) 80-ih godina omogućio je prevlačenje brzoreznih i alatnih čelika za topli rad, budući da radne temperature ne prelaze 500 °C, što je niže od temperature popuštanja ovih čelika. Glavni nedostatak PVD postupka je potreba za direktnom vidljivošću izvora metala prevlake i prevlaćene površine obratka, zbog čega je obavezna rotacija obradaka za dobivanje jednoličnih prevlaka. Plazmom potpomognutim kemijskim prevlačenjem iz parne faze (PACVD) objedinjuju se prednosti oba postupka te se uklanja potreba za rotacijom obratka pri prevlačenju i potreba za naknadnom toplinskom obradom nakon prevlačenja [12].

## 2.1 Opis postupka PACVD

PACVD postupak koristi energiju plazme za ionizaciju i disocijaciju plinova, aktivaciju kemijskih procesa i zagrijavanje osnovnog materijala . Ako se plinu konstantno dovodi energija on će poprimiti stanje plazme nakon što je prekoračen određeni energetska prag. Za aktiviranje plazme može se koristiti: pulsiranje istosmjerne struje (DC) ili izmjenične struje (AC), izboji radio frekvencije (RF) te primjena mikrovalne (MW) pobude. Slika 13 prikazuje shematski prikaz PACVD uređaja sa sastavnim dijelovima:

- Vakuumska retorta s grijačima
- Sustav za vanjsko hlađenje
- Plazma generator
- Sustav za dobavu plinova
- Vakuumska pumpa
- PLC upravljački sustav



**Slika 13** Shematski prikaz PACVD uređaja [13]

Prednosti PACVD postupka jesu slijedeće [14]:

- nitiranje i prevlačenje (dupleks) moguće je provesti u jednom procesu – kontinuirano
- niska temperatura procesa (ispod 500°C)
- nema promjena dimenzija obratka
- prikladnost za masivne predmete kompliciranog oblika
- nema emisije štetnih tvari
- ekonomičnost postupka
- efekt samočišćenja površine
- velika pouzdanost (ponovljivost) procesa

---

Nedostatci PACVD postupka jesu slijedeći[15]:

- otežano nanošenje visoko čistih filmova
- zahtjeva korištenje vakuum sistema za stvaranje plazme te složeniji reaktor za održavanje plazme

## 2.2 Radni parametri PACVD postupka

Za dobivanje prevlake sa željenim svojstvima važan je optimalan izbor radnih parametara procesa. Samo mala promjena jednog od parametara može dovesti do znatnih promjena svojstava prevlake. Utjecajni parametri procesa jesu slijedeći [16]:

- temperatura nitiranja
- vrijeme trajanja nitiranja
- sastav plinova
- parametri plazme

U tablici 2 prikazan je uobičajeni raspon vrijednosti radnih parametara PACVD procesa.

**Tablica 2** Raspon radnih parametara PACVD procesa [16]

Napon generatora plazme	500-700 V
Trajanje impulsa	50-250 $\mu$ s
Razmak između impulsa	100-600 $\mu$ s
Tlak u radnoj komori	0,5-3 mbar
Temperatura nitiranja	do 600 °C
Vrijeme taloženja	8-10 sati
Udio Ar	5-10 %
Udio H <sub>2</sub>	75 %
Udio N <sub>2</sub>	8-20 %
Udio TiCl <sub>4</sub>	0,1-1 %
Udio AlCl <sub>3</sub>	0,1-1 %
Udio BCl <sub>3</sub>	0,1-1 %



U radu [17] je provedeno je ispitivanje TiN prevlake na tri različita čelika:

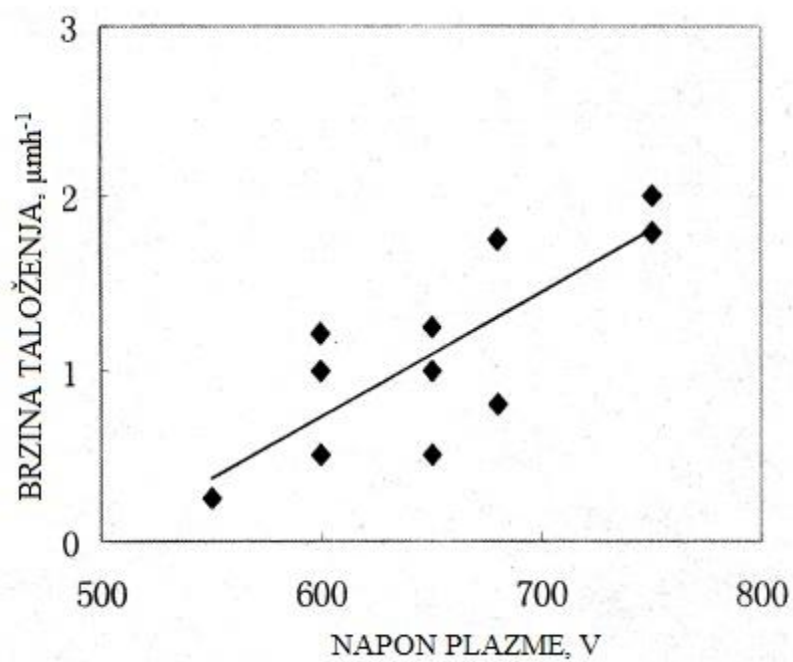
- brzoreznom čeliku HS18-0-1(s poliranom površinom)
- čeliku za ukovnje X40CrMoV5-1 (s finobrušenom površinom)
- čeliku 11SMn30 (s finobrušenom površinom)

Prije prevlačenja uzorci su odmašćeni, osušeni te otprašeni (eng. sputtering) kombinacijom plinova  $H_2$  i  $N_2$  te potom kratkotrajno plazmatski nitrirani s radnim parametrima nitriranja navedenim su u tablici 3.

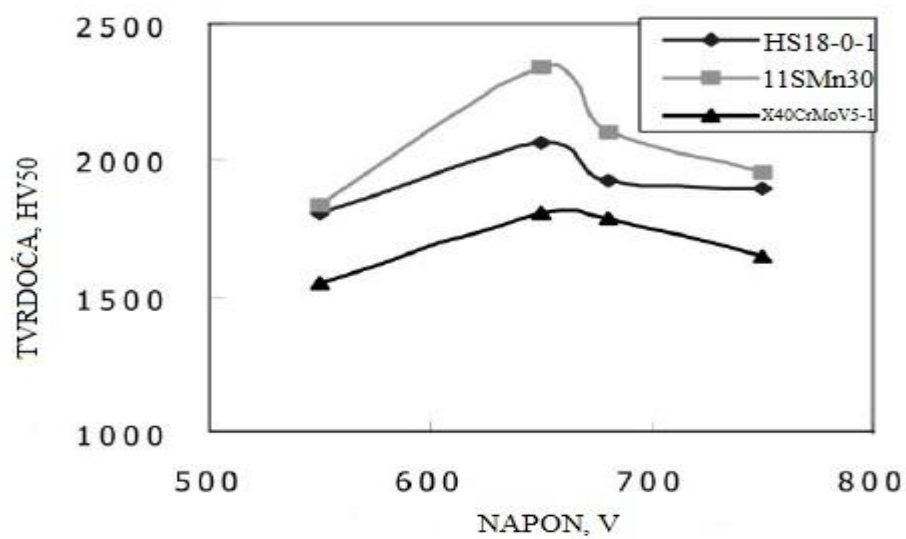
**Tablica 3** Glavni radni parametri nitriranja [17]

Omjer $H_2/N_2$	3:1
Temperatura nitriranja	520 °C
Napon plazme	550-750 V
Frekvencija plazme	17 kHz
Trajanje nitriranja	1 sat

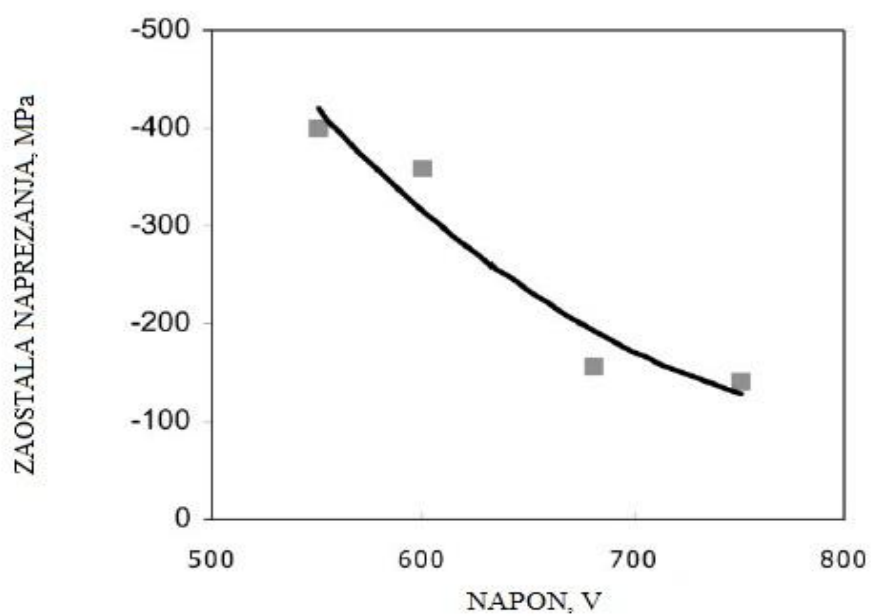
Na slici 14 prikazan je utjecaj napona plazme na brzinu taloženja sloja. Sa slike je vidljivo da porastom napona plazme raste i brzina taloženja sloja. Slika 15 prikazuje utjecaj napona plazme na tvrdoću prevlake. Tvrdoća je izmjerena metodom HV50 pri čemu je sila utiskivanja iznosila 490,05 N. Sa slike je vidljivo da se najviša tvrdoća postiže za napon plazme od 650 do 660 V. Slika 16 prikazuje utjecaj napona plazme na iznos zaostalih naprezanja. Sa slike je vidljivo da su prisutna tlačna zaostala naprezanja te da se njihov iznos snižava s porastom napona plazme.



**Slika 14** Utjecaj napona plazme na brzinu taloženja prevlake TiN[17]



**Slika 15** Utjecaj napona plazme na tvrdoću prevlake TiN [17]



**Slika 16** Utjecaj napona plazme na iznos zaostalih naprezanja u prevlaci TiN [17]

## 2.3 Primjeri primjene TiN prevlaka

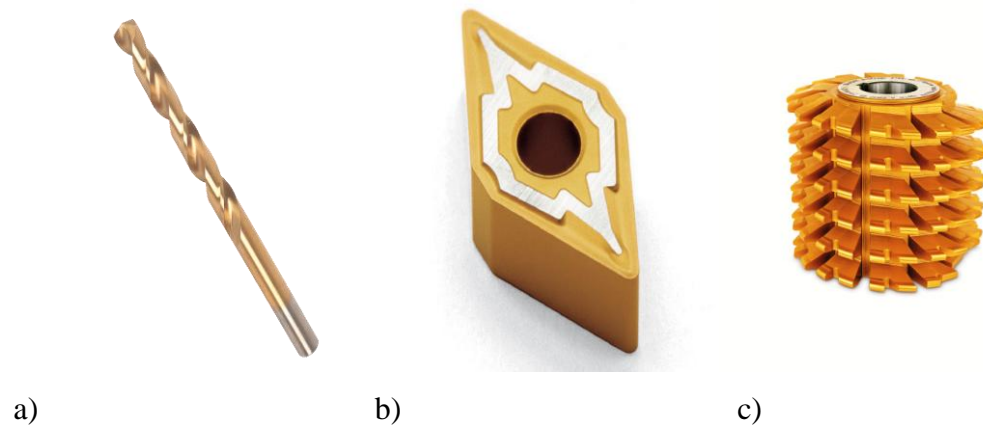
TiN prevlaka primjenjuje se zbog slijedećih razloga [11]:

- povećanja otpornosti na (adhezijsko) trošenje
- povećane otpornosti na koroziju
- povišene površinske tvrdoće
- dekorativnih namjena

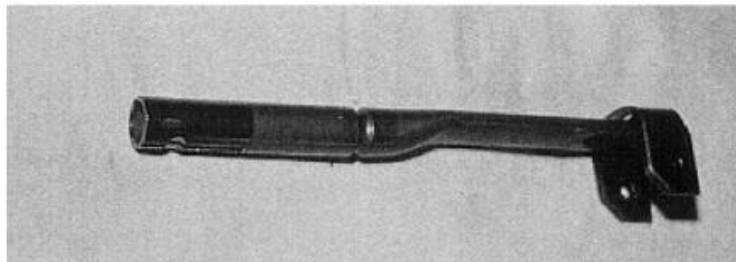
Područja primjene TiN prevlaka jesu slijedeća [11]:

- rezne pločice, oštrice, svrdla
- kirurški pribor,
- dijelovi motornih vozila
- kalupi za preradu polimera
- alati za kovanje, prešanje, lijevanje...

Na slici 17 prikazani su rezni alati prevučeni prevlakom TiN. Slika 18 prikazuje neprevučenu ručicu mjenača dok je na slici 19 vidljiv implantat za umjetni kuk, prevučen TiN prevlakom. Na slici 20 je vidljivo šaržiranje pri velikoserijskoj proizvodnji. Na slici 21 prikazana je polovica kalupa, mase 250 kg, prevučena TiN prevlakom.



**Slika 17** Rezni alati prevučeni TiN prevlakom. a)spiralno svrdlo [18], b) rezna pločica [19], c) odvalno glodalo [20]



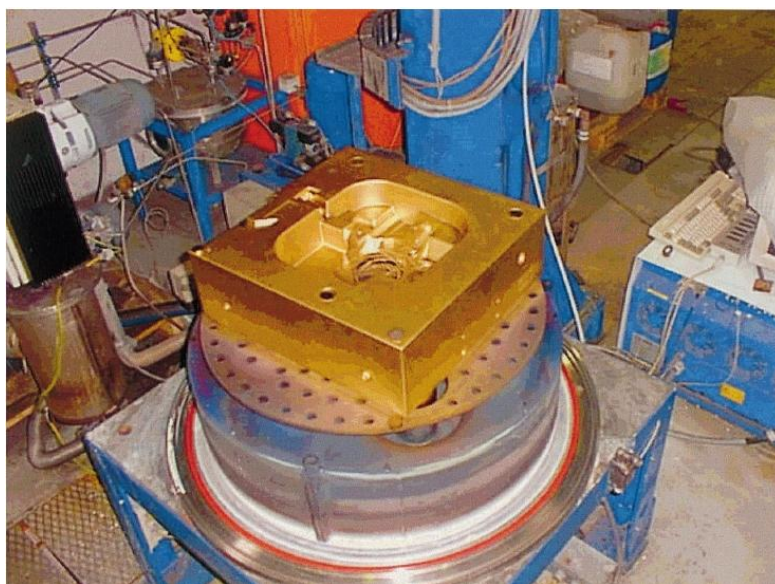
**Slika 18** Ručica mjenjača [21]



**Slika 19** Implantat za umjetni kuk dodatno zaštićem prevlakom TiN[22]



**Slika 20** Šaržiranje pri velikoserijskoj proizvodnji [21]



**Slika 21** Polovica kalupa za tlačni lijev aluminijskih legura prevučena TiN prevlakom [16]

### 3. METODE KARAKTERIZACIJE TANKIH PREVLAKA

#### 3.1 Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlake određena je metodom utiskivanja kuglice ili kalotestom prema normi ISO EN 1071-2:2003. Na slici 22 prikazan je uređaj korišten za određivanje debljine prevlake.

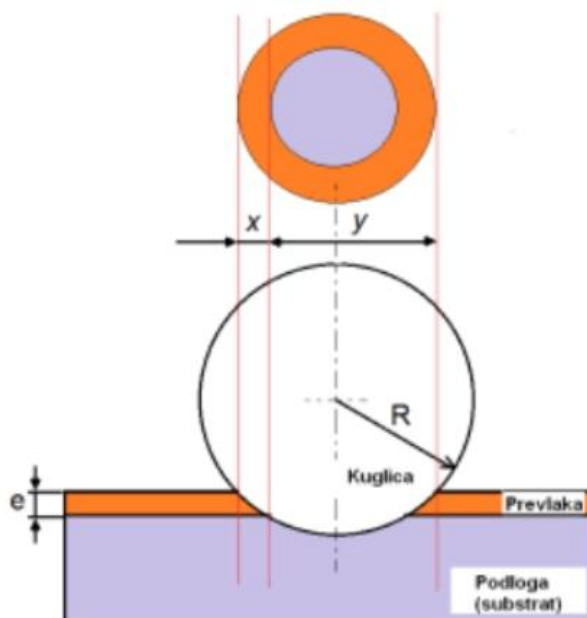


**Slika 22** Uređaj za određivanje debljine prevlake [23]

Određivanje debljine prevlake sastoji se od sljedećih koraka:

- uzorak se postavlja i pričvrsti u čeljusti uređaja
- čelična kuglica se postavlja između uzorka i osovine
- podešava se kut između osi rotacije i uzorka kako ne bi došlo do proklizavanja kuglice
- dodavanje nekoliko kapi dijamantne paste
- podešavanje parametara i pokretanje uređaja
- interval završava te se uzorak skida s uređaja
- mjerenje otiska

Mjerenje otiska provodi se na elektronskom mikroskopu. Na slici 23 prikazan je shematski prikaz mjerenja otiska s karakterističnim dimenzijama.



**Slika 23** Shematski prikaz mjerenja otiska [24]

Debljina prevlake izračunava se prema sljedećem izrazu:

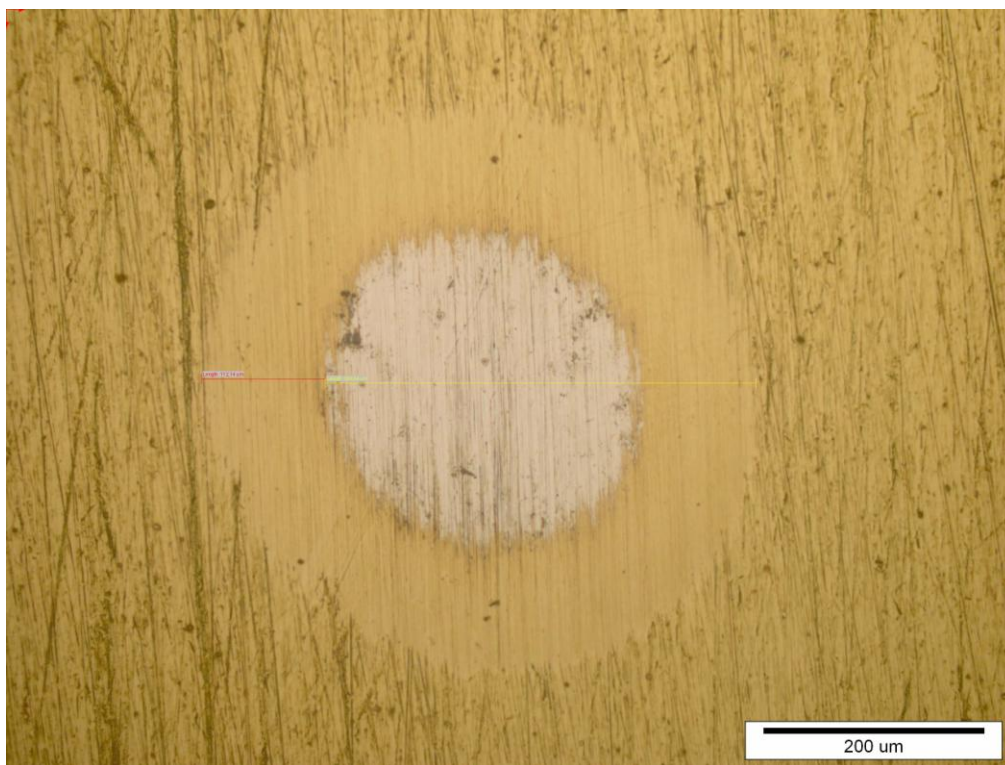
$$e = \frac{xy}{2R}$$

Gdje je:

- $e$  – debljina prevlake
- $R$  – polumjer kuglice

Nakon utiskivanja kuglice u uzorku ostaje karakterističan trag koji je prikazan na slici 24 i snimljen na svjetlosnom mikroskopu u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje .

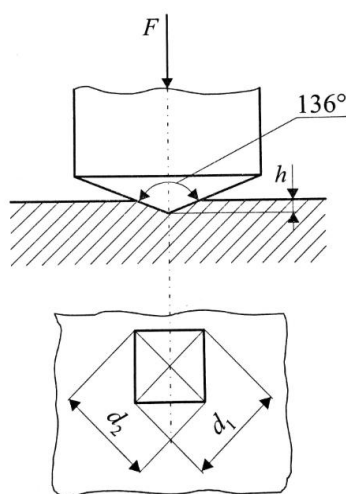




**Slika 24** Trag trošenja nakon ispitivanja debljine prevlake TiN na alatnom čeliku za topli rad

### 3.2 Ispitivanje nanotvrdoće

Kod ispitivanja tvrdoće tankih slojeva i prevlake njihova debljina mora biti dovoljno velika kako bi se izbjegao utjecaj podloge na rezultat mjerenja. Preporučljivo je da dubina utiskivanja bude približno jednaka jednoj desetini debljine prevlake/sloja. U protivnom, kod prevelikog opterećenja elastična i plastična deformacija otiska prodrijeti će u podlogu te će ispitana tvrdoća biti manja. Na ispitivanje tvrdoće i izbor opterećenja značajno utječe i površinska hrapavost prevlake. Kod manjih opterećenja u slučaju grubljih površina, kada indenter dođe u kontakt s brijegom, nejednolik kontakt između površine i indentora povećava lokalna naprezanja na mjestima kontakta što rezultira većom deformacijom materijala i posljedično prikazom manje tvrdoće. Dubina otiska treba biti najmanje 20 puta veća od hrapavosti površine [25]. Na slici 25 nalazi se shematski prikaz indentora i izgled otiska kod metode Vickers koja je korištena za određivanje nanotvrdoće u radu.



**Slika 25** Mjere i izgled indentora i otiska pri ispitivanju tvrdoće metodom Vickers [26]

### 3.3 Ispitivanje prionjivosti

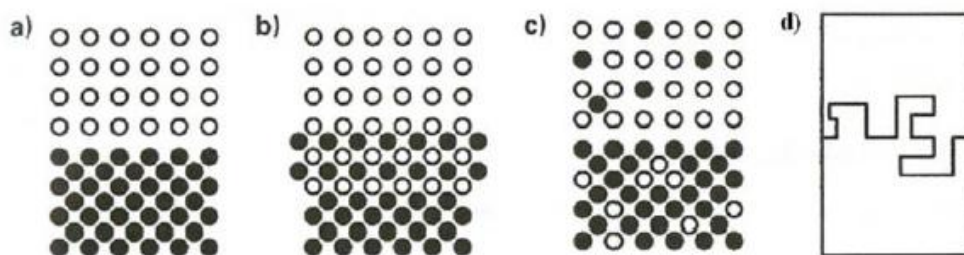
Prionjivost ili adhezivnost prevlake definira se kao stanje u kojem se dvije površine (različitih materijala) drže zajedno uslijed kemijskih ili mehaničkih veza.

Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge jesu sljedeći [25]:

- fundamentalna (osnovna) adhezijska veza – suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini
- termodinamička adhezijska veza – promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka/podloga
- praktična adhezijska veza – sila koje je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge, bez obzira na početak loma, mjeri se eksperimentalnim postupcima

Osnovne vrste granica između prevlake i podloge (slika 26) jesu sljedeće::

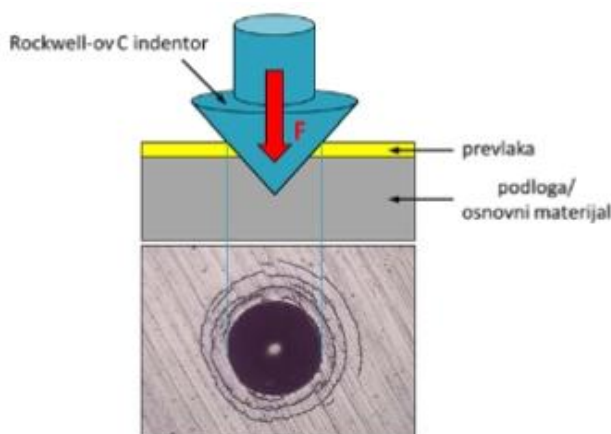
- a) oštra granica spoja „prevlaka/podloga“,
- b) kemijski spoj prevlake i podloge,
- c) difuzijska granica prevlake i podloge,
- d) mehanički spoj prevlake na podlogu.



**Slika 26** Četiri vrste između podloge i prevlake [25]: a) oštra granica, b) kemijski spoj, c) difuzijska granica, d) mehanički spoj

### 3.3.1 Ispitivanje adhezivnosti prevlake utiskivanjem Rockwell C indentora

Uobičajena metoda mjerenja tvrdoće prema Rockwell-u (HRC) koristi se i za jednostavnu procjenu prionjivosti prevlaka. Metoda HRC temelji se na utiskivanju dijamantnog stošca s vršnim kutom od  $120^\circ$  i radijusa zaobljenja 0,2 mm opterećenjem od 1471 N u površinu uzorka. Prodiranje indentora uzrokuje velike plastične deformacije podloge te lomi i prevlaku (slika 27.). Zbog velikih vlačnih naprezanja na rubu otiska dolazi do pucanja i/ili ljuštenja prevlaku u slučaju slabe prionjivosti. Prionjivost prevlake određuje se prema teksturi i količini oštećenja prevlake koja su se pojavila oko otiska [25].



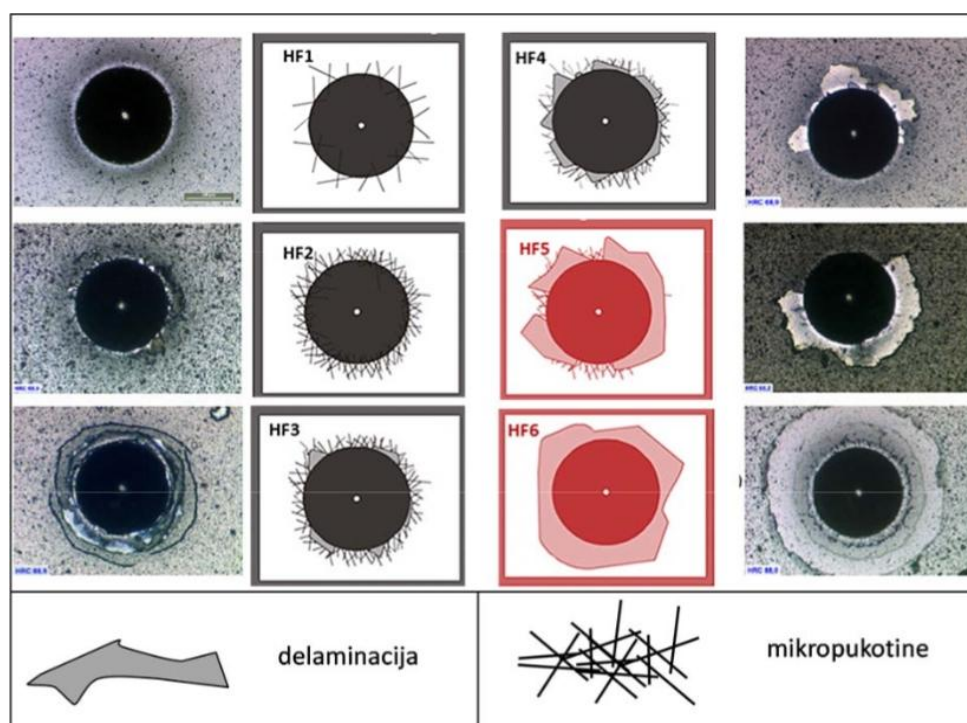
**Slika 27** Shematski prikaz mjerenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja indentora [25]

Prionjivost prevlake podijeljena je u šest razreda prema teksturi oštećenja oko ruba otiska (slika 28.) [25].

- HF1 – mali broj pukotina
- HF2 – veći broj pukotina, bez delaminacije (ljuštenja)
- HF3 – pukotine uz slabu delaminaciju
- HF4 – pukotina uz djelomičnu delaminaciju

- HF5 – pukotine uz prevladavajuću delaminaciju
- HF6 – potpuna delaminacija prevlake

Razredi HF1 i HF2 ukazuju na dobru prionjivost prevlake, dok razredi HF3 i HF4 ukazuju na zadovoljavajuću prionjivost prevlake (prihvatljiva je samo mala količina delaminacije). U slučaju razreda HF5 i HF6, gdje prevladava delaminacija prevlake oko otiska, prionjivost prevlake nije prihvatljiva.

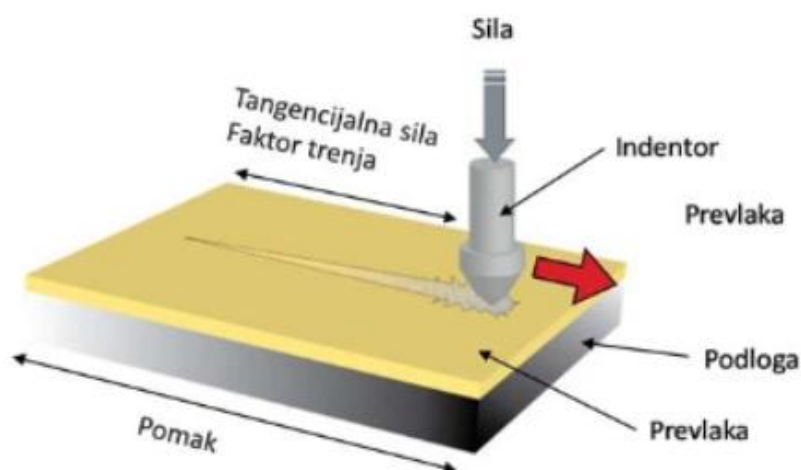


**Slika 28** Šest razreda kvalifikacije mjerjenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja Rockwell C indentora prema normi **VDI 3198** [25]

### 3.3.2 Ispitivanje adhezivnosti prevlaka metodom brazdanja

Metoda brazdanja pruža kvalitativne informacije o čvrstoći veze između prevlake i podloge ili podloge te djelomično i uvid u otpornost tribosustava na abraziju. Test se provodi povlačenjem dijamantnog Rockwell C indentora po površini uzorka silom koja kontinuirano raste. Ukoliko se pri tome uzorak pomiče konstantnom brzinom, naprezanje na mjestu dodira indentora i površine uzrokuje istiskivanje materijala, te ljuštenje ili kidanje prevlake.

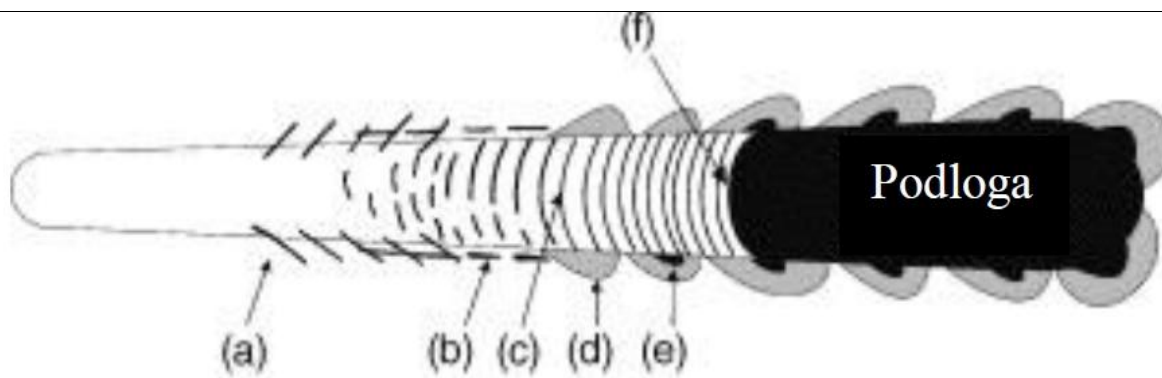
Normalna sila kod koje se pojavi prvo oštećenje prevlake naziva se kritična sila i označava se  $L_C$ , N. Test je primjenjiv za prevlake debljine od 0,1 do 20  $\mu\text{m}$ , te zbog toga i pokriva široko područje primjene [27]. Na slici 29 prikazan je shematski prikaz metode brazdanja.



**Slika 29** Shematski prikaz ispitivanja adhezivnosti prevlake metodom brazdanja [25]

Kretanje dijamantnog indentora kontinuirano rastućom normalnom silom po površini uzrok je naprezanjima koja, pak, uzrokuju pukotine i istiskivanje materijala. Pojava pukotina u tragu (žlijebu) tijekom ispitivanja prikazana je na slici 30. Događaji brazdanja prevlake dijele se na slijedeće [27]:

- a) Pojava pukotine pod oštrim kutom
- b) Pojava pukotine paralelne s tragom brazdanja
- c) Pojava poprečne pukotine
- d) Pojava odvajanja prevlake
- e) Pojava djelomično odlomljene prevlake
- f) Pojava potpuno odlomljene prevlake



**Slika 30** Podjela pukotina u tragu brazdanja [27]

Pojave ovih pukotina javljaju se pri određenim kritičnim silama te se iznos kritične sile najčešće određuje pomoću analize mikroskopom. Ukoliko je poznata početna sila, prirast sile  $N/s$ , te brzina pomicanja uzorka, jednostavnim mjerenjima dimenzija moguće je odrediti udaljenost na kojoj je nastalo prvo oštećenje, a time i izračunati pripadajuću silu. Da bi se oštećenja lakše prepoznala, izrađeni su atlas s fotografijama i oblicima oštećenja prevlake koje se mogu pojaviti kao posljedica testa brazdanja [27].

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1 Uzorak i parametri prevlačenja

Ispitivanje utjecaja debljine prevlake TiN na privonjivost, provedeno je na ispitnom uzorku od čelika X38CrMoV5–3 u obliku šipke kvadratnog presjeka s duljinom stranice 15 mm. Kemijski sastav alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5–3 prikazan je u tablici 4.

**Tablica 4** Kemijski sastav alatnog čelika X38CrMoV5–3

Kemijski element	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Maseni udio [%]	0,34-0,42	0,30-0,50	0,20-0,50	4,80-5,50	2,80-3,20	0,30-0,50

Osnovna toplinska obrada provedena je u vakuumskoj peći VFC25 proizvođača Ipsen GmbH, Njemačka, uz primjenu tehnički super čistog dušika kvalitete 5.0. Toplinska obrada uzorka sastojala se od slijedećih faza:

- predgrijavanja: 550°C / 30 min, 850°C / 20 min / dušik
- austenitizacije: 1010°C / 20 min / dušik
- gašenja: struja dušika  $p=1050$  mbar
- 1. popuštanja: 500°C / 2h / dušik
- 2. popuštanja: 570°C / 2h / dušik

Nakon toplinske obrade uzorak je najprije strojno brušen nakon čega je slijedilo mokro brušenje brusnim papirom redoslijedom zrnatosti P320, P600, P1000 te poliranje dijamantnom pastom Struers DP 9. Kemijskim prevlačenjem iz parne faze potpomognutog plazmom, na čelični uzorak nanosena je jednoslojna TiN prevlaka. Prevlačenje je provedeno na temperaturi od 500°C u trajanju od 4,5 h. U tablici 5 prikazani su parametri procesa prevlačenja TiN prevlakom.



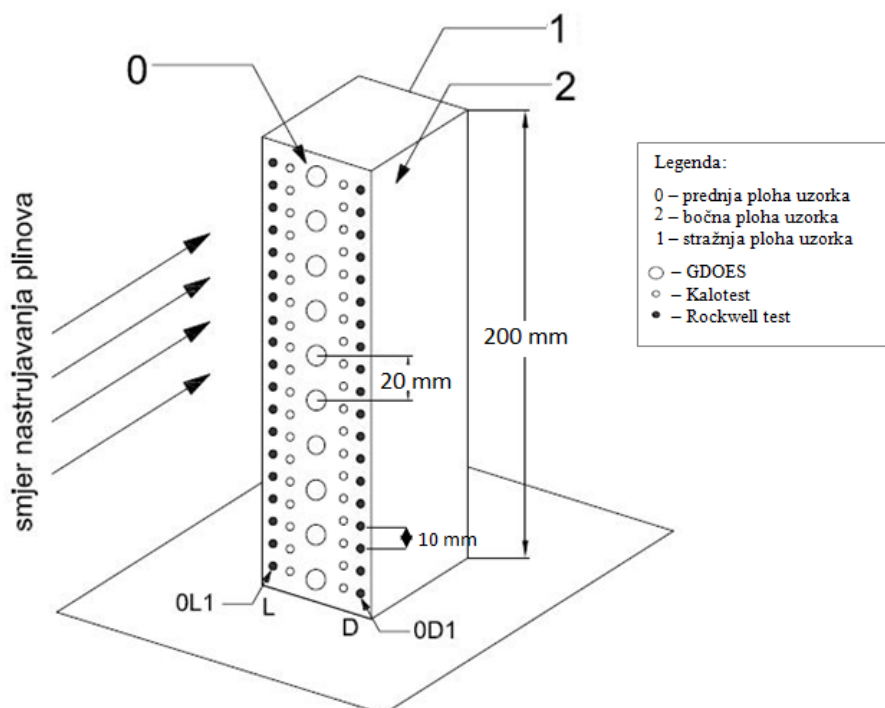
**Tablica 5** Parametri procesa prevlačenja prevlakom TiN

Br. koraka		1	2	3	4
Opis koraka		Grijanje	Čišćenje	TiN	Hlađenje/Ispiranje
Trajanje [h]		1,5	2	4,5	1
Tlak [mbar]		2	2	2	2
Temperatura [°C]		420	420→500	500	500→20
Protok	H <sub>2</sub> [l/h]	140	140	140	100
	Ar [l/h]	-	10	10	-
	TiCl <sub>4</sub> [l/h]	-	-	3	-
	N <sub>2</sub> [l/h]	-	23	15	-
Pulsiranje N <sub>2</sub>		-	-	12s/12s	-
Napon [V]		-	520→540	490	-
Snaga plazme [W]		-	900→1800	1650	-

## 4.2 Priprema uzorka za ispitivanja

Nakon prevlačenja, uzorak je pripremljen za ispitivanje prionjivosti, debljine prevlake i nanotvrdoće. Presjek uzorka je kvadratnog oblika stranice 15 mm, dok je uzorak visine 200 mm. Pri ispitivanju orijentacije plohe označene su brojevima, pri čemu je ploha izložena izravno smjeru strujanja plinova označena brojem 0, ploha izložena bočno brojem 2, a stražnja ploha brojem 1.

Na svakoj strani provedena su ispitivanja sljedećim redoslijedom: uz rub uzorka s lijeve i desne strane provedena su ispitivanja kalotestom i Rockwell testom na razmaku od 10 mm, pri čemu oznake otiska pojedinog ispitivanja nose oznaku 0L1 ( prvi otisak na plohi izloženoj izravno smjeru strujanja plinova na lijevom rubu), 2D2 ( drugi otisak na plohi izloženoj bočno na desnom rubu) itd. Ispitano je 19 otisaka na svakoj plohi na lijevom i desnom rubu. Na slici 31 nalazi se prikaz položaja ispitivanog uzorka tijekom prevlačenja i položaj otisaka.

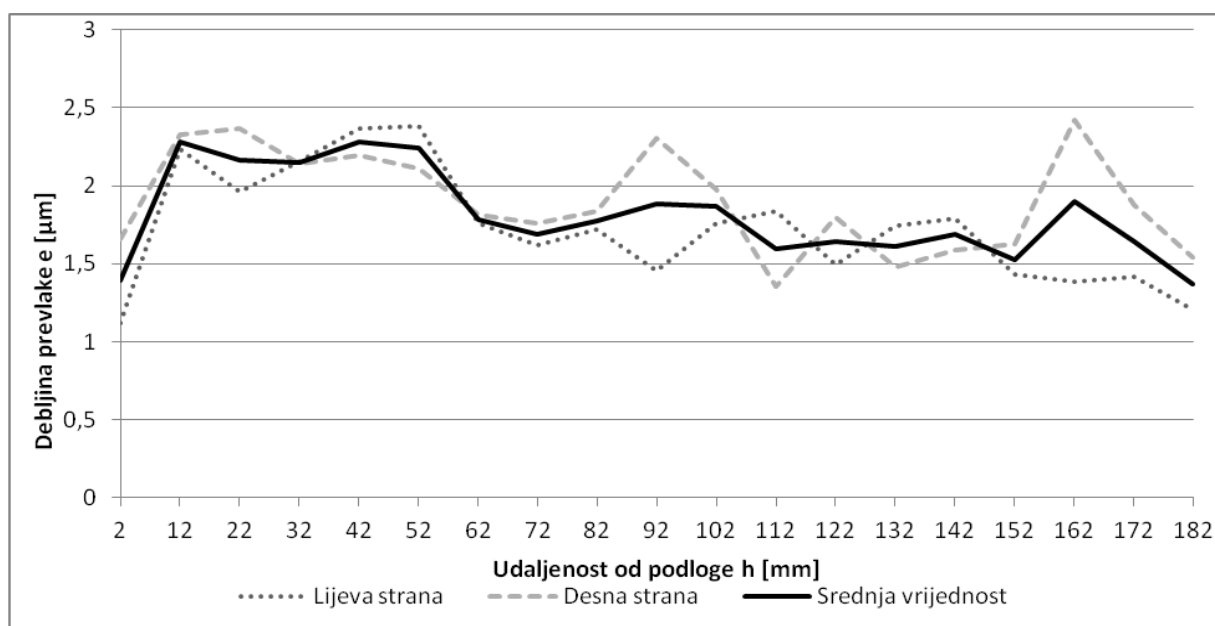


**Slika 31** Prikaz položaja ispitivanog uzorka tijekom prevlačenja i položaj otisaka [28]

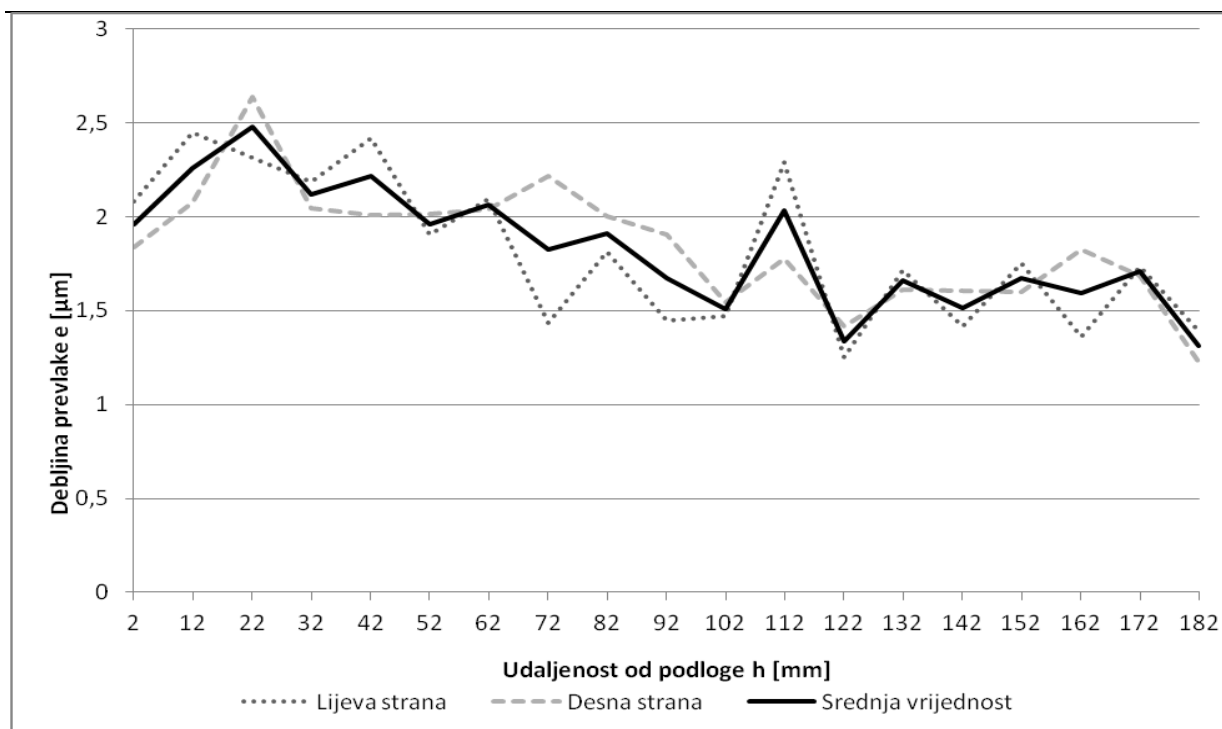
### 4.3 Ispitivanje debljine TiN prevlake kalotestom

Pri utiskivanju kuglice promjera 20 mm brzina vrtnje iznosila je 500 okr/min, trajanje postupka trošenja prevlake je bilo 25 s. Analiza i mjerenje otisaka provedeni su na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51.

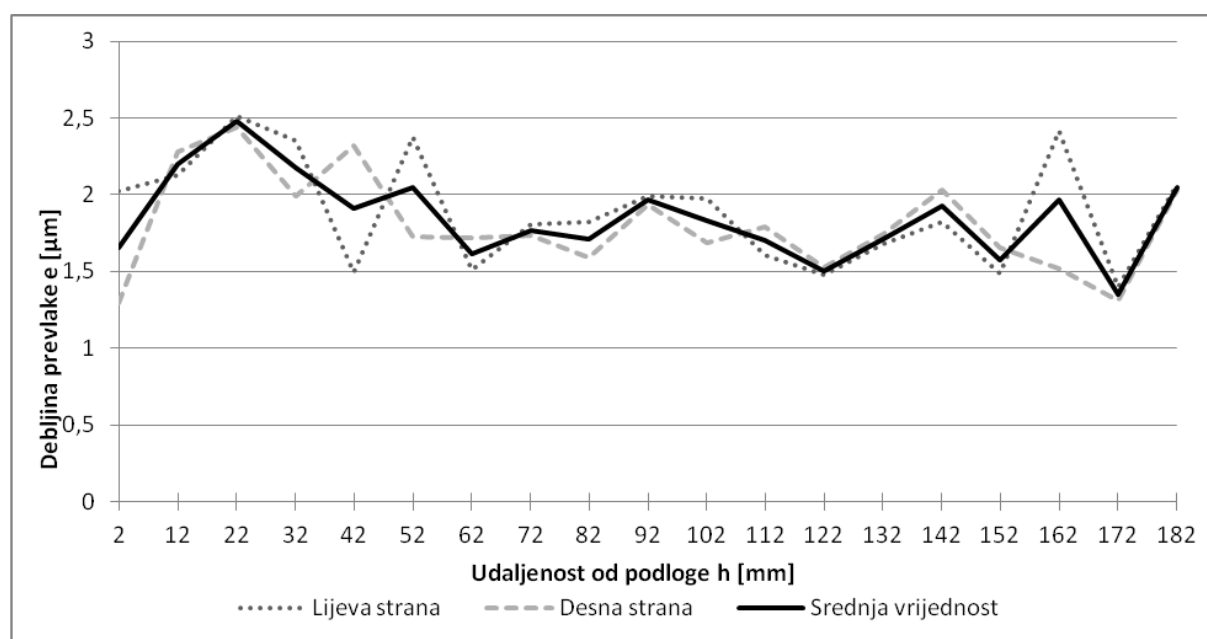
Na slikama 32 do 34 dijagramski su prikazane debljine prevlaka prednje, stražnje i bočne plohe u ovisnosti o udaljenosti od podloge. Slika 35 prikazuje usporedbu ovisnosti srednjih vrijednosti debljine prevlake prednje, stražnje i bočne plohe u ovisnosti o udaljenosti od podloge.



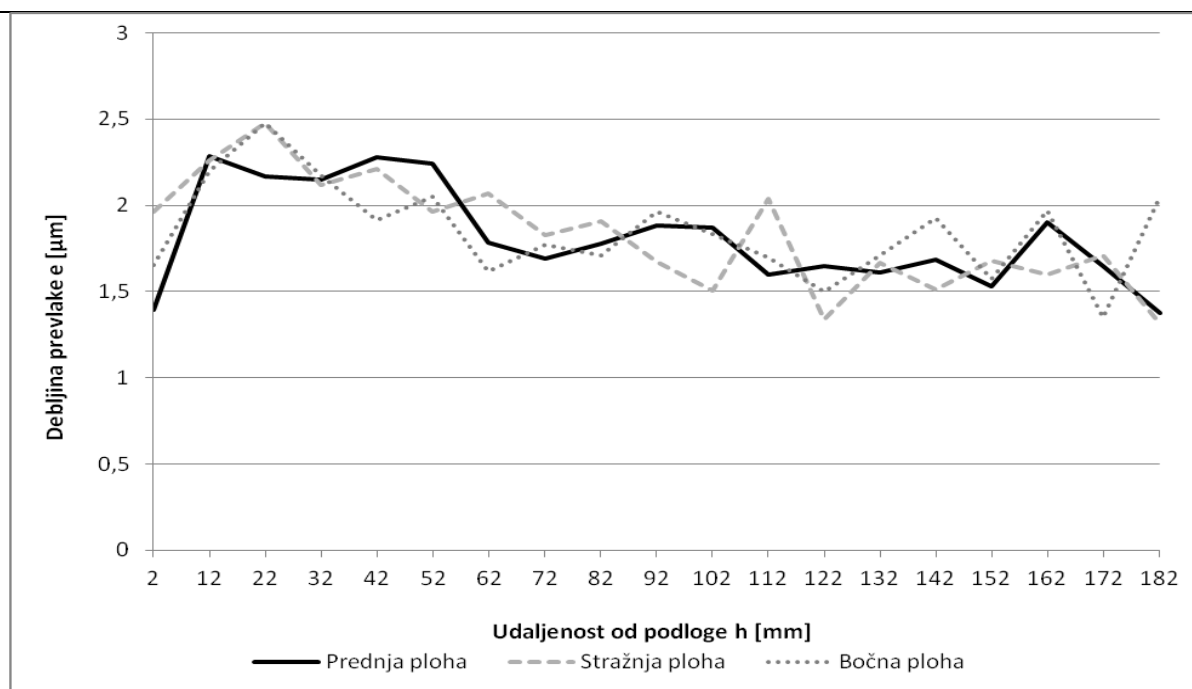
**Slika 32** Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi ispitnog uzorka



**Slika 33** Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi ispitnog uzorka



**Slika 34** Ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi ispitnog uzorka



**Slika 35** Usporedba ovisnosti srednjih vrijednosti debljine TiN prevlake prednje, stražnje i bočne plohe o udaljenosti od podloge ispitnog uzorka.

Debljine prevlaka kvalitativno su jednake za sve tri plohe s obje ispitivane strane. Svi prvi otisci nalaze se na visini 2 mm od podloge te upućuju na spori rast prevlake tijekom prevlačenja. Tome u prilog govore i podaci o debljini prevlaka otisaka u rasponu ispod 2  $\mu\text{m}$ , osim otisaka 1L1 (2,08  $\mu\text{m}$ ) i 2L1 (2,02  $\mu\text{m}$ ). Maksimalna vrijednost debljine prevlake od približno 2,3 do 2,5  $\mu\text{m}$  postiže se na udaljenosti od približno 20 mm od podloge. Na udaljenosti od približno 55 mm debljina prevlake postiže vrijednost koja se kreće u rasponu od 1,3 do 2  $\mu\text{m}$  po cijeloj dužini uzorka.

Analizom rezultata debljine prevlake prednje plohe, područje najveće debljine prevlake nalazi se na udaljenosti od 12 do 52 mm (otisci 0L2 i 0D2 pa sve do 0L6 i 0D6), gdje je postignuta debljina prevlake i do 2,38  $\mu\text{m}$ . Udaljavanjem od podloge vidljivo je smanjenje debljine prevlake.

Analizom rezultata debljine prevlake stražnje plohe, područje najveće debljine prevlake nalazi se na udaljenosti od 12 do 52 mm, kao i kod prednje plohe, pri čemu je postignuta debljina prevlake od 2,64  $\mu\text{m}$  na otisku 1D3. Udaljavanjem od podloge uočava se kontinuirano sniženje debljine prevlake.

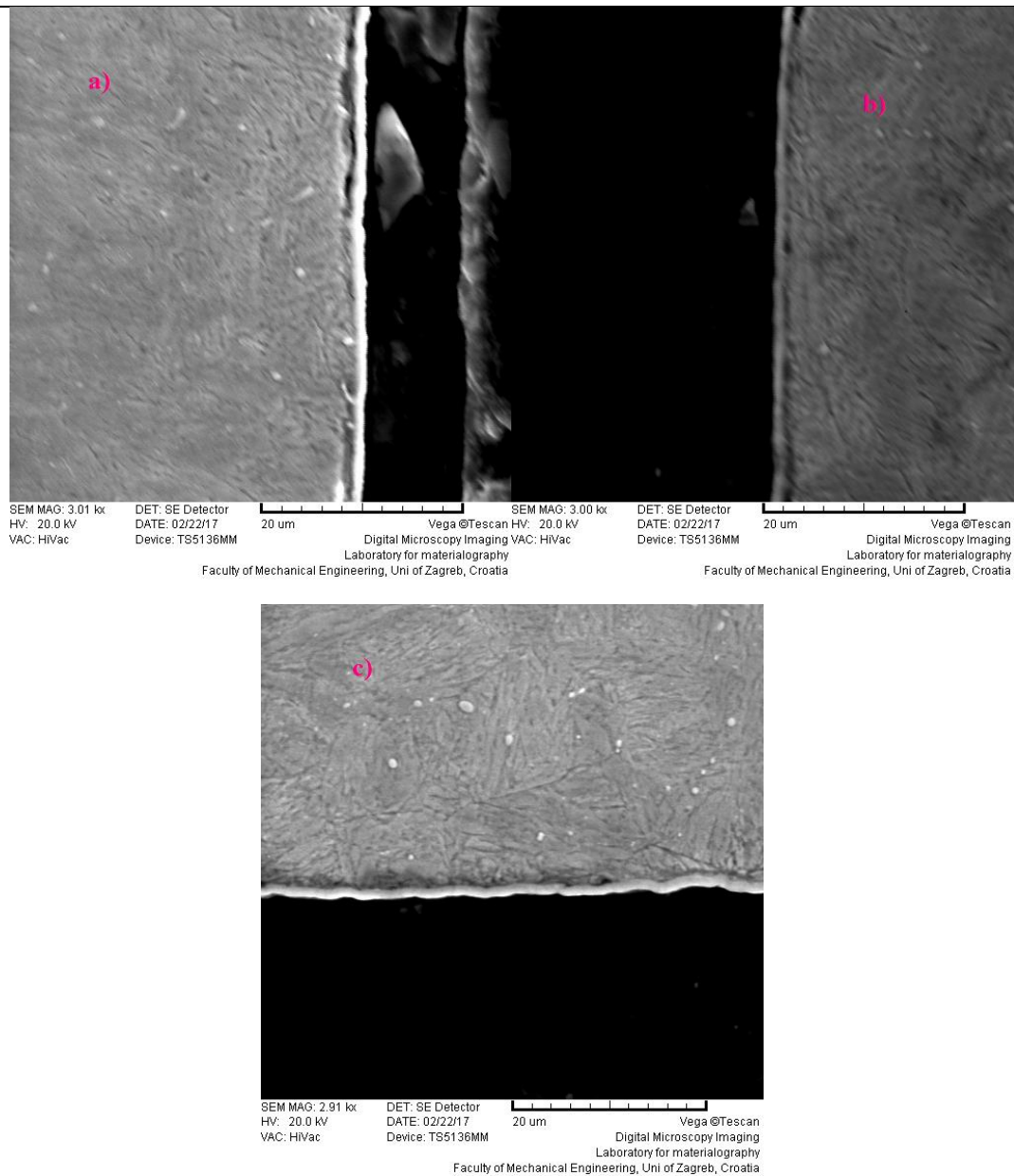
---

Analizom rezultata debljine prevlake bočne plohe, područje najveće debljine prevlake nalazi se na udaljenosti od 12 do 52 mm, što je karakteristično za sve 3 plohe, pri čemu je postignuta debljina prevlake od 2,51  $\mu\text{m}$  na otisku 2L3. Udaljavanjem od podloge uočava se nešto ujednačenija vrijednost debljine prevlake u odnosu na stražnju plohu.

#### **4.4 Analiza debljine i izgleda prevlake SEM i EDS metodom**

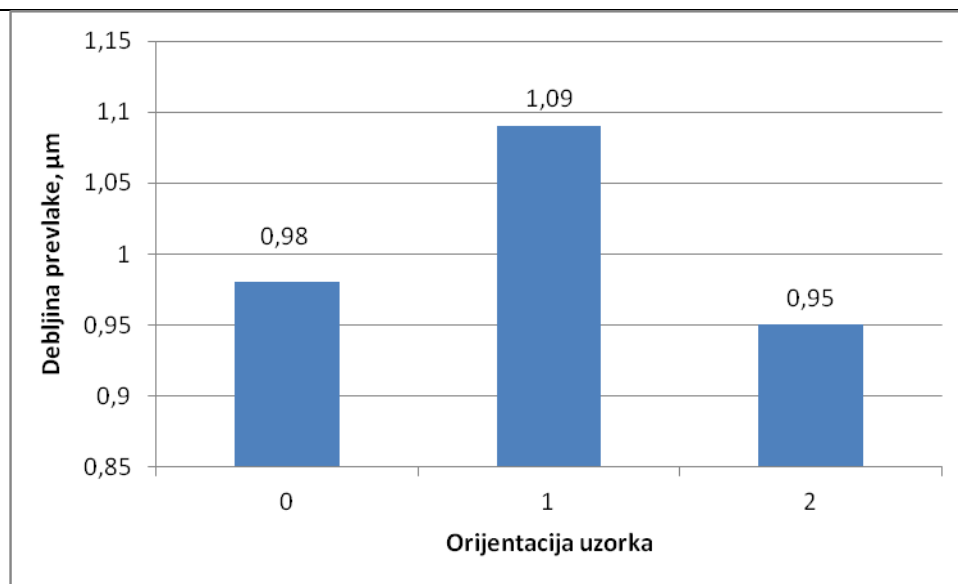
Analiza izgleda i debljine prevlake TiN provedena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA 5136 MM uz primjenu energijskog disperzivnog spektroskopa OXFORD INSTRUMENTS INCAx-sight. Iz polaznog ispitnog uzorka, šipke duljine 200 mm izrezana su dva uzorka za mikrostrukturnu analizu. Prvi metalografski uzorak je izrezan na udaljenosti 5 mm od donje površine, na kojoj je bila oslonjena prevlaćena šipka na podlogu tijekom PACVD prevlaćenja. Drugi metalografski uzorak izrezan je na udaljenosti 5 mm od gornje površine šipke. Na oba metalografska uzorka je obavljena SEM i EDS analiza prednje prevlake na prednjoj stražnjoj i bočnoj plohi šipke.

Izgled rubnog sloja prvog metalografskog uzorka, izrezanog blizu podnožja prevučene šipke prikazana je na slici 36. Rezultati mjerenja debljine prevlake, dobiveni SEM analizom prikazani su na slici 37, pri čemu stupac 0 predstavlja prednju stranu, stupac 1 stražnju a stupac 2 bočnu plohu uzorka (šipke).



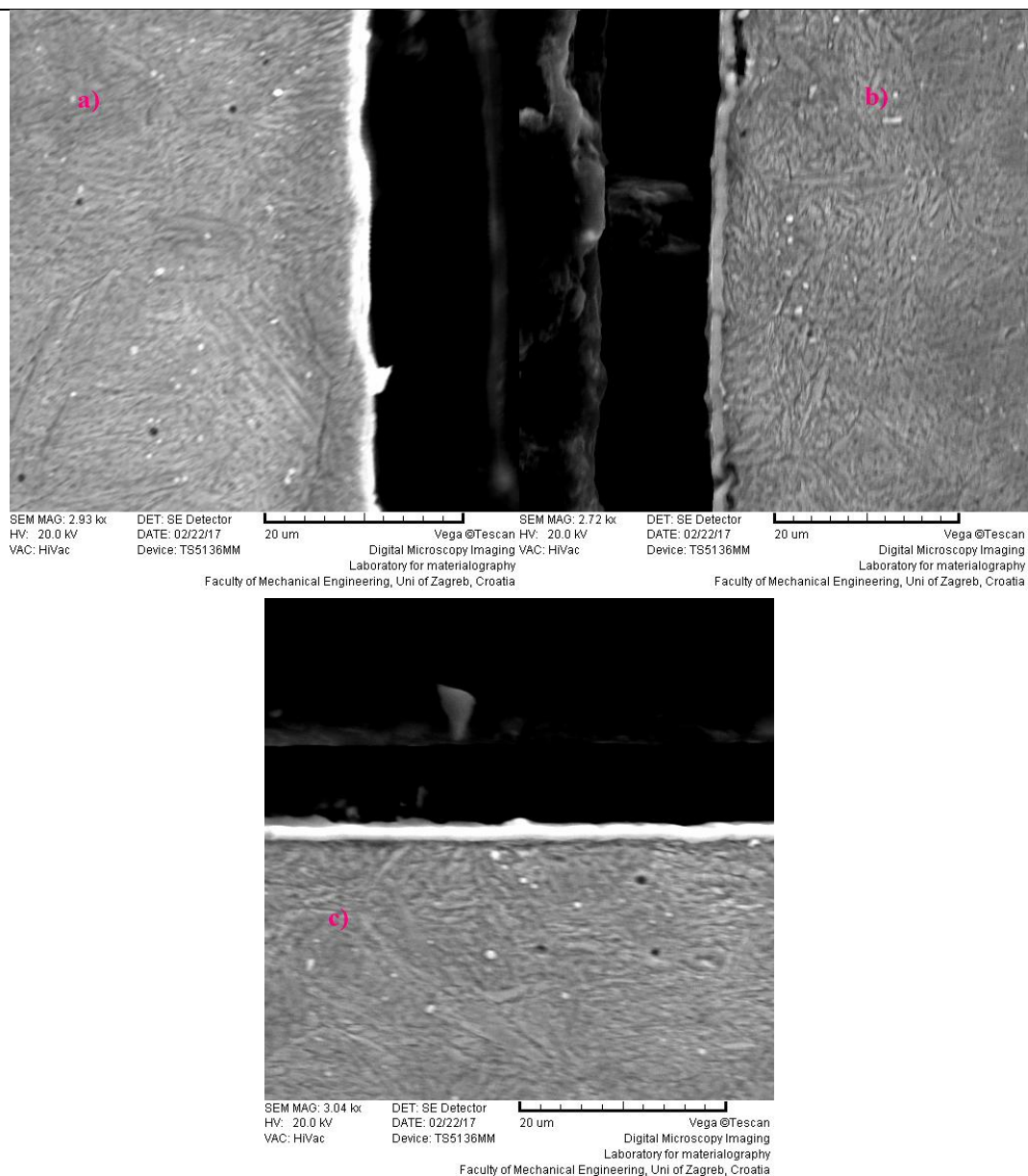
**Slika 36** Izgled rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od donje površine šipke s TiN prevlakom na: a) prednjoj plohi, b) stražnjoj plohi, c) bočnoj plohi





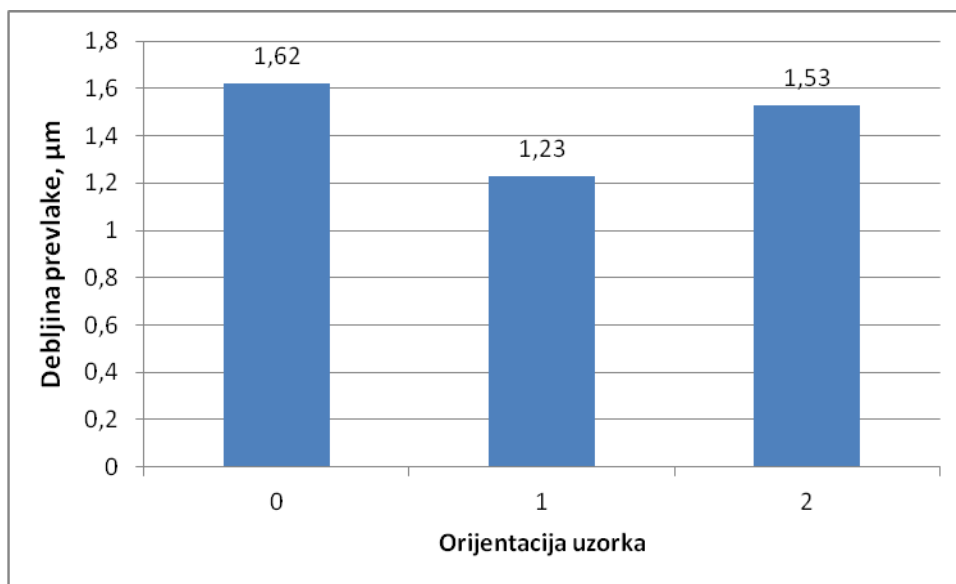
**Slika 37** Srednja debljina prevlake TiN na uzorku izrezanom 5 mm od donje površine šipke određena SEM analizom

Izgled drugog metalografskog uzorka izrezanog na udaljenosti 5 mm od gornje površine šipke prikazan je na slici 38.



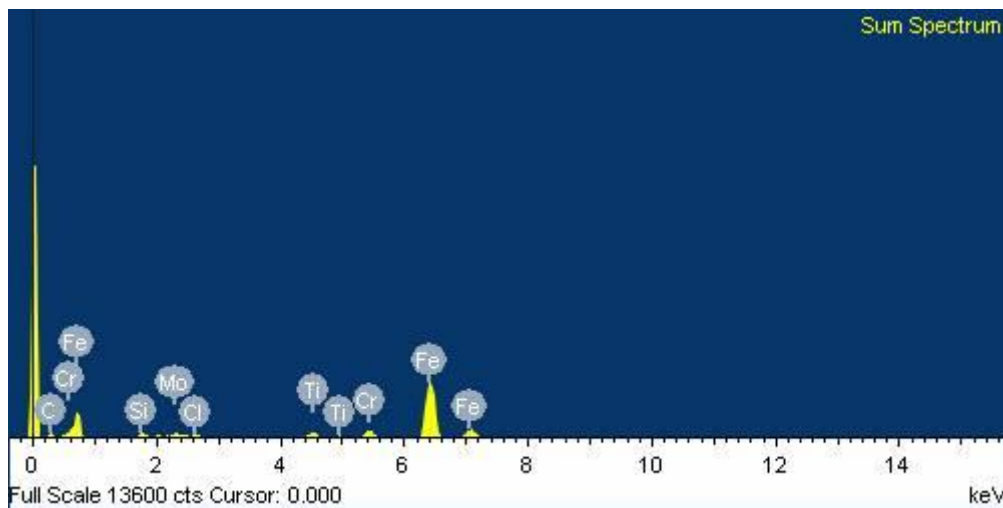
**Slika 38** Izgled rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od gornje površine šipke s TiN prevlakom na: a) prednjoj plohi, b) stražnjoj plohi, c) bočnoj plohi

Rezultati određivanja debljine prevlake TiN, na temelju SEM analize na uzorku izrezanom 5 mm od gornje površine šipke određena SEM analizom prikazani su na slici 39, pri čemu stupac 0 predstavlja prednju stranu, stupac 1 stražnju a stupac 2 bočnu stranu.



**Slika 39** Srednja debljina prevlake TiN na uzorku izrezanom 5 mm od gornje površine šipke određena SEM analizom

EDS analiza provedena na metalografskom uzorku izrezanom na udaljenosti od 5mm od podloge na stražnjoj plohi uzorka. Rezultati EDS analize su prikazani na slikama 40 i 41.

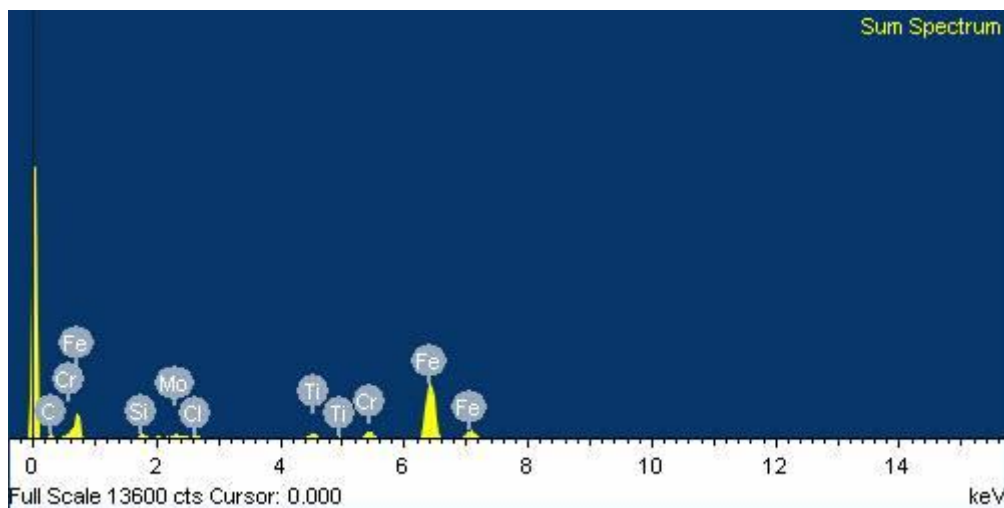


**Slika 40** Rezultati EDS analize rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od donje površine šipke s TiN prevlakom na stražnjoj plohi uzorka

Element	Weight%	Atomic%
C K	16.53	44.74
N K	3.36	7.81
Si K	1.31	1.52
Cl K	0.47	0.43
Ti K	2.88	1.96
Cr K	4.36	2.73
Fe K	68.82	40.06
Mo L	2.26	0.77
Totals	100.00	

**Slika 41** Kemijski sastav rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od donje površine šipke s TiN prevlakom na stražnjoj plohi uzorka

EDS analiza provedena na metalografskom uzorku izrezanom na udaljenosti od 5 mm od gornje površine šipke. Rezultati EDS analize na stražnjoj plohi uzorka su prikazani na slikama 42 i 43.



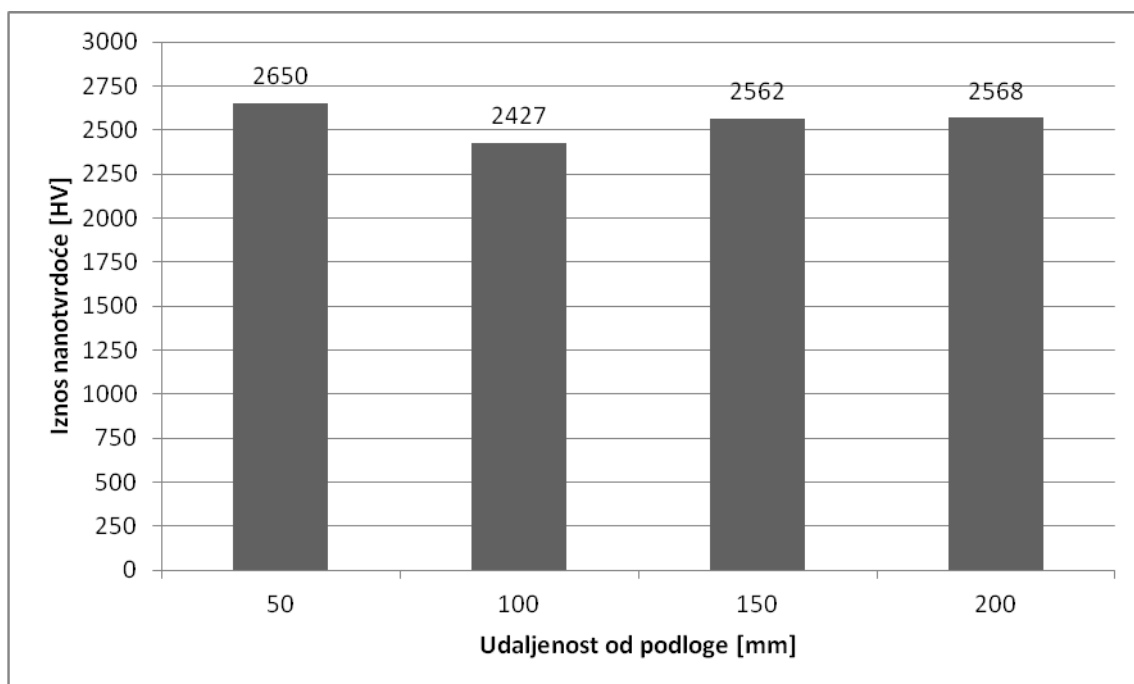
**Slika 42** Rezultati EDS analize rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od gornje površine šipke s TiN prevlakom na stražnjoj plohi uzorka

Element	Weight%	Atomic%
C K	17.20	41.25
N K	10.29	21.15
Si K	0.44	0.45
Cl K	0.42	0.34
Ti K	3.73	2.24
Cr K	4.07	2.26
Mn K	0.19	0.10
Fe K	60.78	31.35
Mo L	2.88	0.86
Totals	100.00	

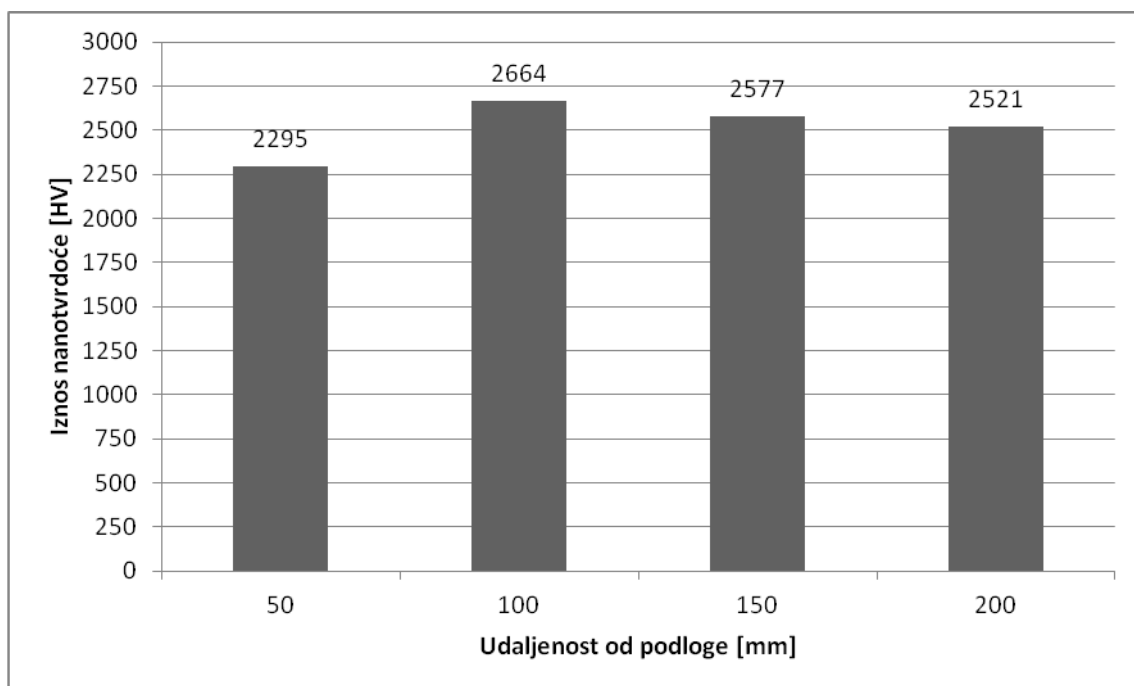
**Slika 43** Kemijski sastav rubnog sloj uzorka izrezanog 5 mm od gornje površine šipke s TiN prevlakom na stražnjoj plohi uzorka

## 4.5 Ispitivanje nanotvrdoće prevlake TiN

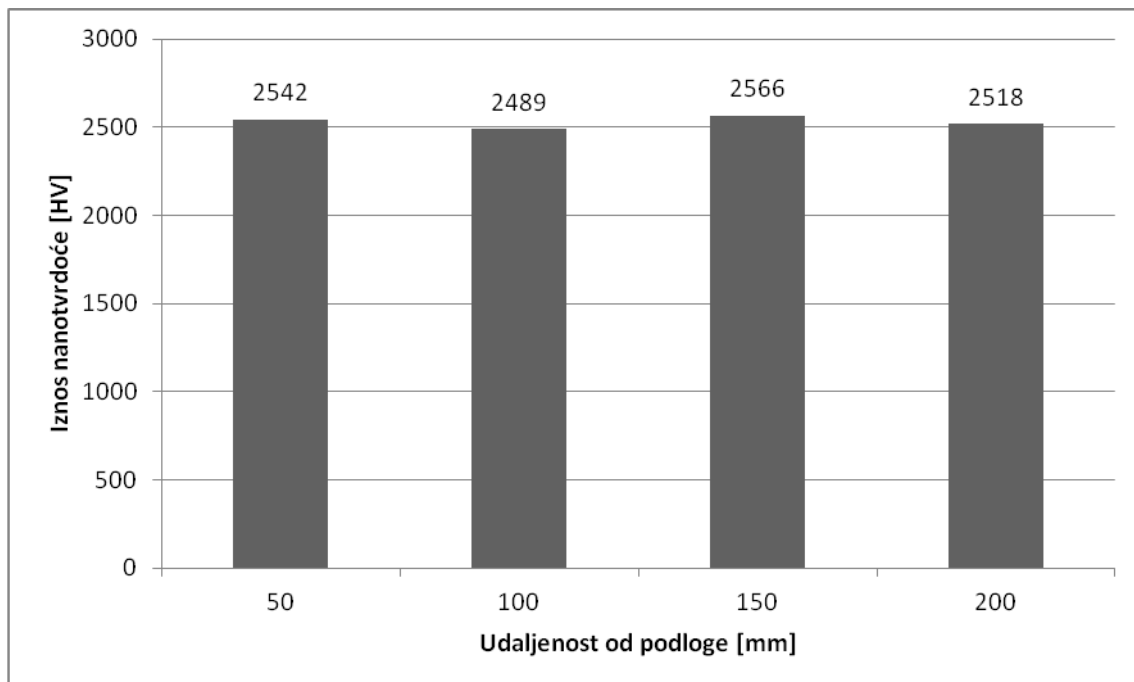
Ispitivanje nanotvrdoće provedeno je na uređaju Helmut Fischer Fischerscope H100C pri čemu je opterećenje iznosilo 25 mN. Na slikama 44 do 46 Prikazana je raspodjela srednje vrijednosti tvrdoće po udaljenosti od podloge na: prednjoj, stražnjoj i bočnoj plohi uzorka.



**Slika 44** Raspodjela srednje vrijednosti tvrdoće ovisna o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi uzorka



**Slika 45** Raspodjela srednje vrijednosti tvrdoće ovisna o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi uzorka



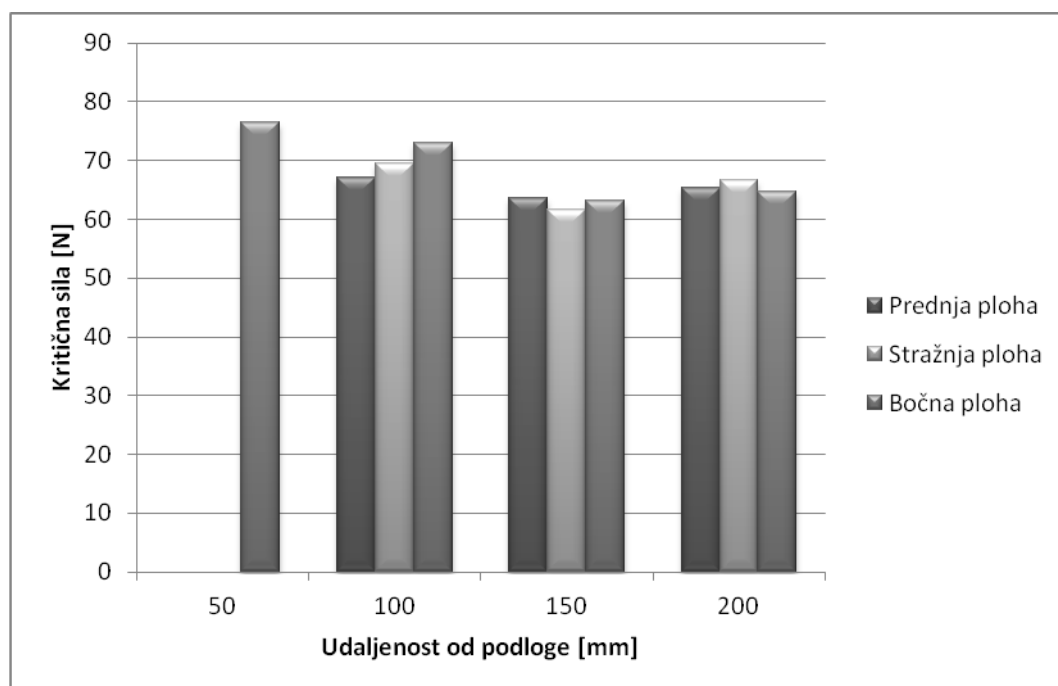
**Slika 46** Raspodjela srednje vrijednosti tvrdoće ovisna o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi uzorka

## 4.6 Ispitivanje adhezivnosti prevlake TiN metodom brazdanja

Ispitivanje je provedeno na uređaju CSM Revetest Scratch Tester. Ispitivanja su provedena na sljedećim parametrima:

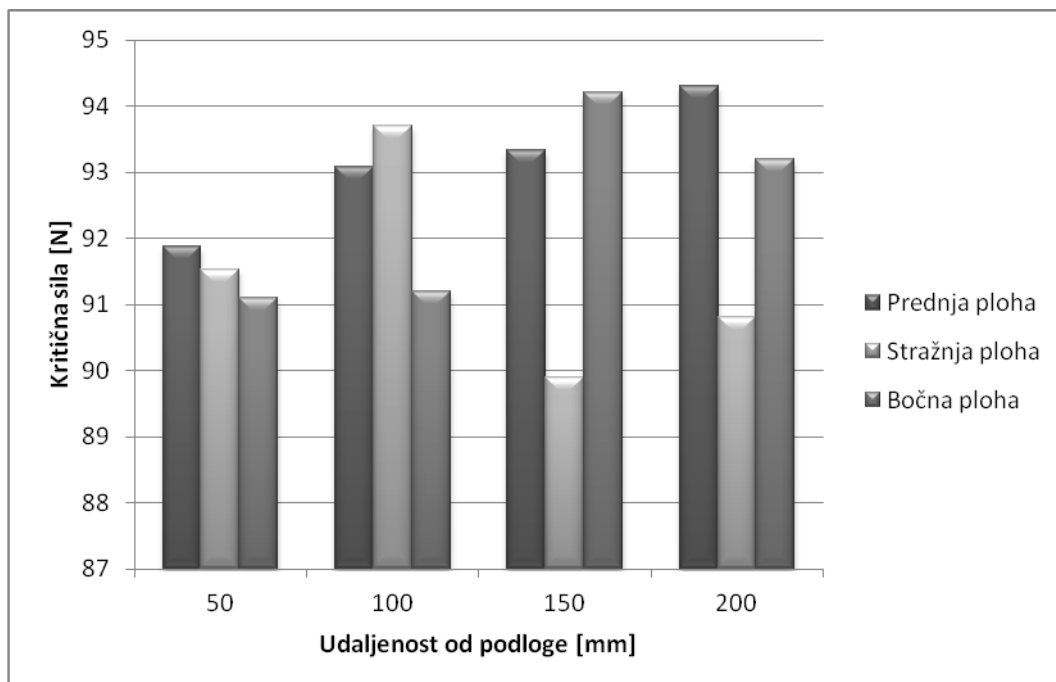
- početna sila: 1 N
- krajnja sila: 150 N
- prirast opterećenja: 199,88 N/min
- brzina brazdanja: 6,05 mm/min
- duljina traga: 4,51 mm
- indentor: Rockwell C

Na slikama 47 do 49 prikazana je raspodjela vrijednosti kritičnih sila: Lc1, Lc2 i Lc3 ovisno o udaljenosti od podloge (katode) na koju je ispitni uzorak bio oslonjen tijekom prevlačenja.

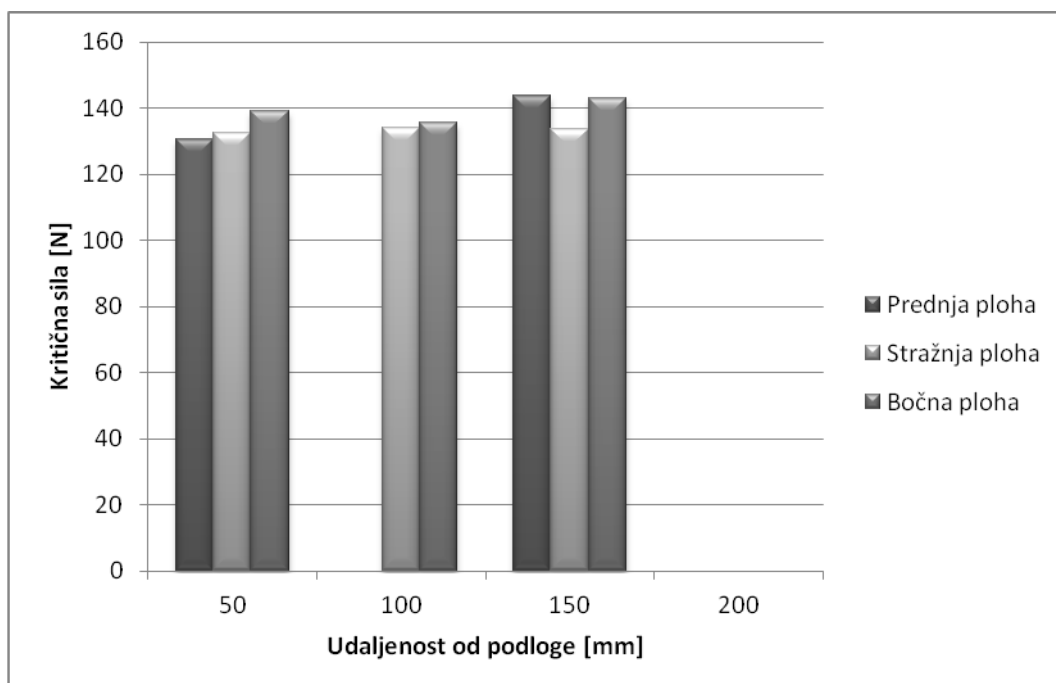


**Slika 47** Raspodjela srednje vrijednosti kritične sile Lc1 u ispitivanju prevlake TiN brazdanjem na različitim udaljenostima od podloge (katode)





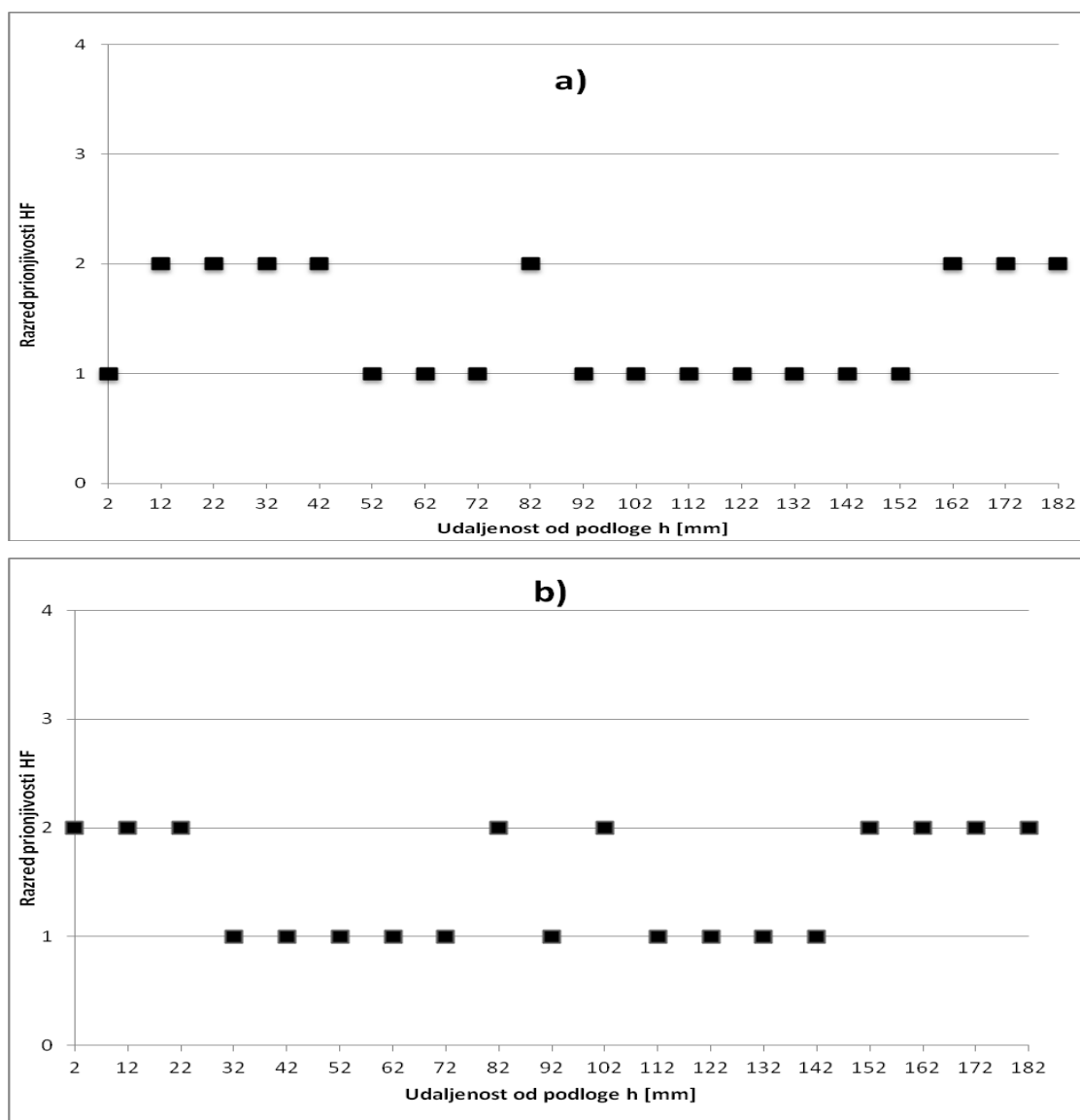
**Slika 48** Raspodjela srednje vrijednosti kritične sile Lc2 u ispitivanju prevlake TiN brazdanjem na različitim udaljenostima od podloge (katode)



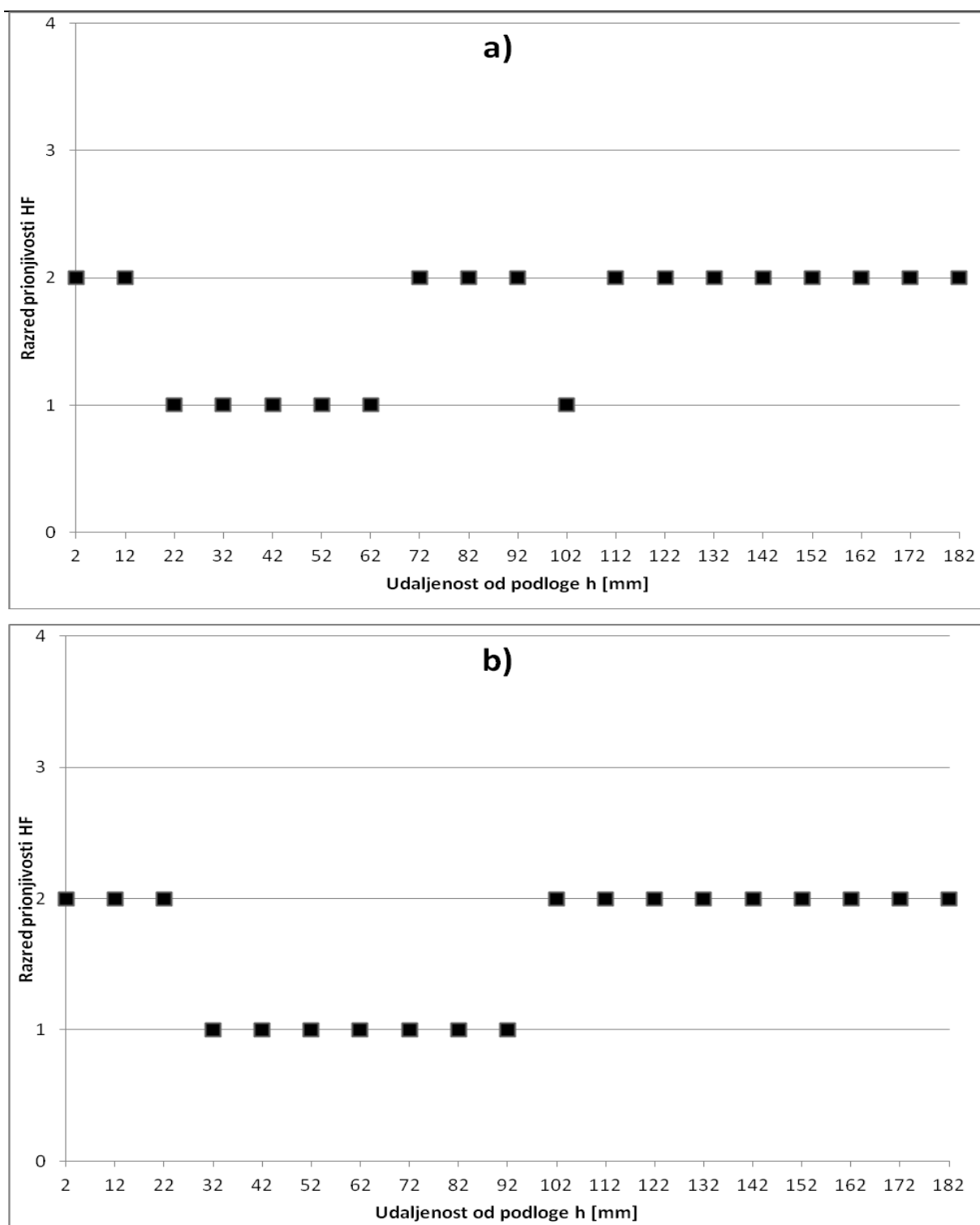
**Slika 49** Raspodjela srednje vrijednosti kritične sile Lc3 u ispitivanju prevlake TiN brazdanjem na različitim udaljenostima od podloge (katode)

## 4.7 Ispitivanje prionjivosti metodom utiskivanja Rockwell C indentora

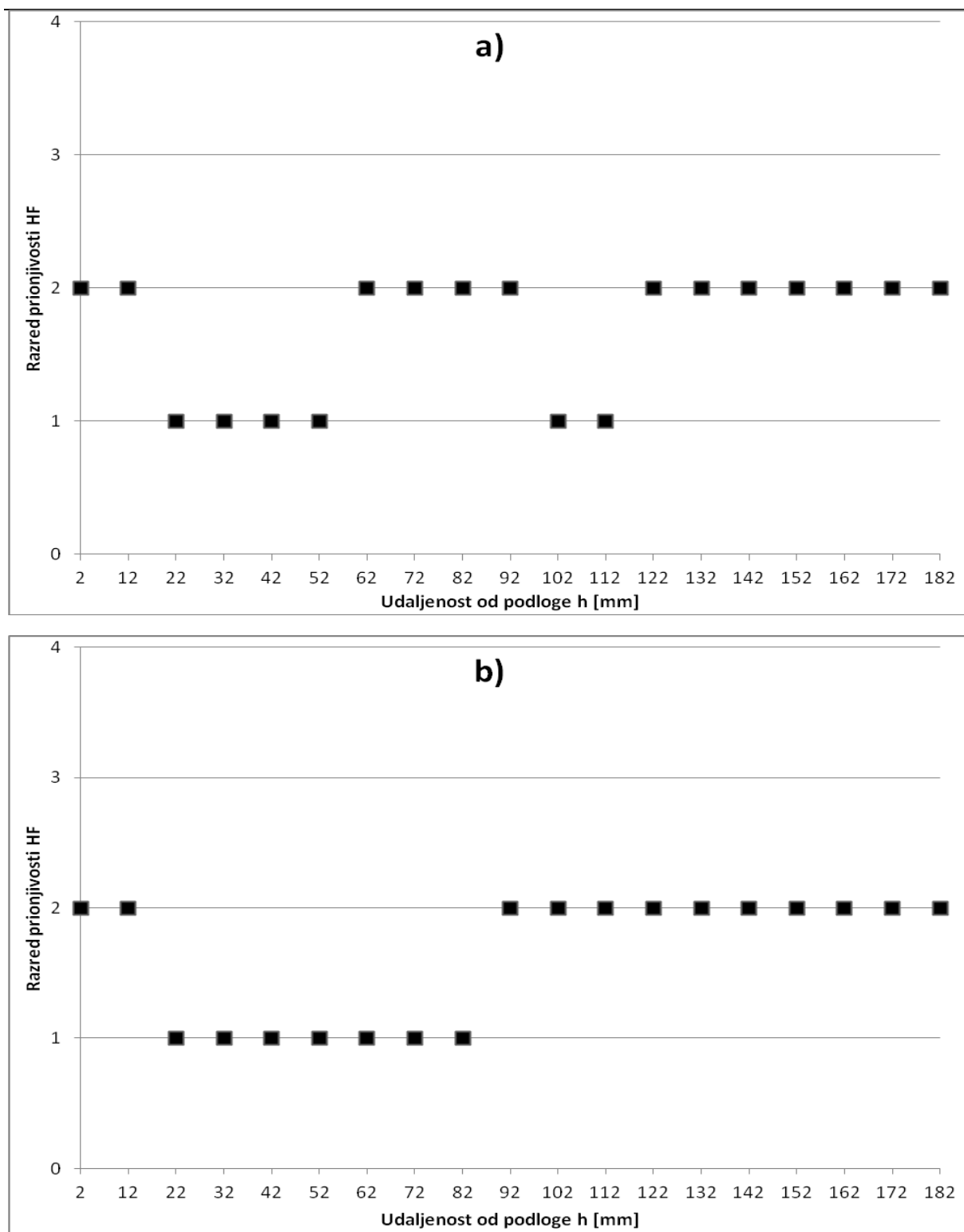
Ispitivanje je provedeno prema VDI 3198 normi, pri čemu je primjenjen Rockwell C tvrdomjer. Na slikama 50 do 52 prikazana je ovisnost debljine TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj, stražnjoj i bočnoj plohi uzorka.



**Slika 50** Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na prednjoj plohi uzorka: a) otisci na lijevoj strani plohe, b) otisci na desnoj strani plohe



**Slika 51** Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na stražnjoj plohi uzorka: a) otisci na lijevoj strani plohe, b) otisci na desnoj strani plohe



**Slika 52** Ovisnost prionjivosti TiN prevlake o udaljenosti od podloge na bočnoj plohi uzorka: a) otisci na lijevoj strani plohe, b) otisci na desnoj strani plohe

---

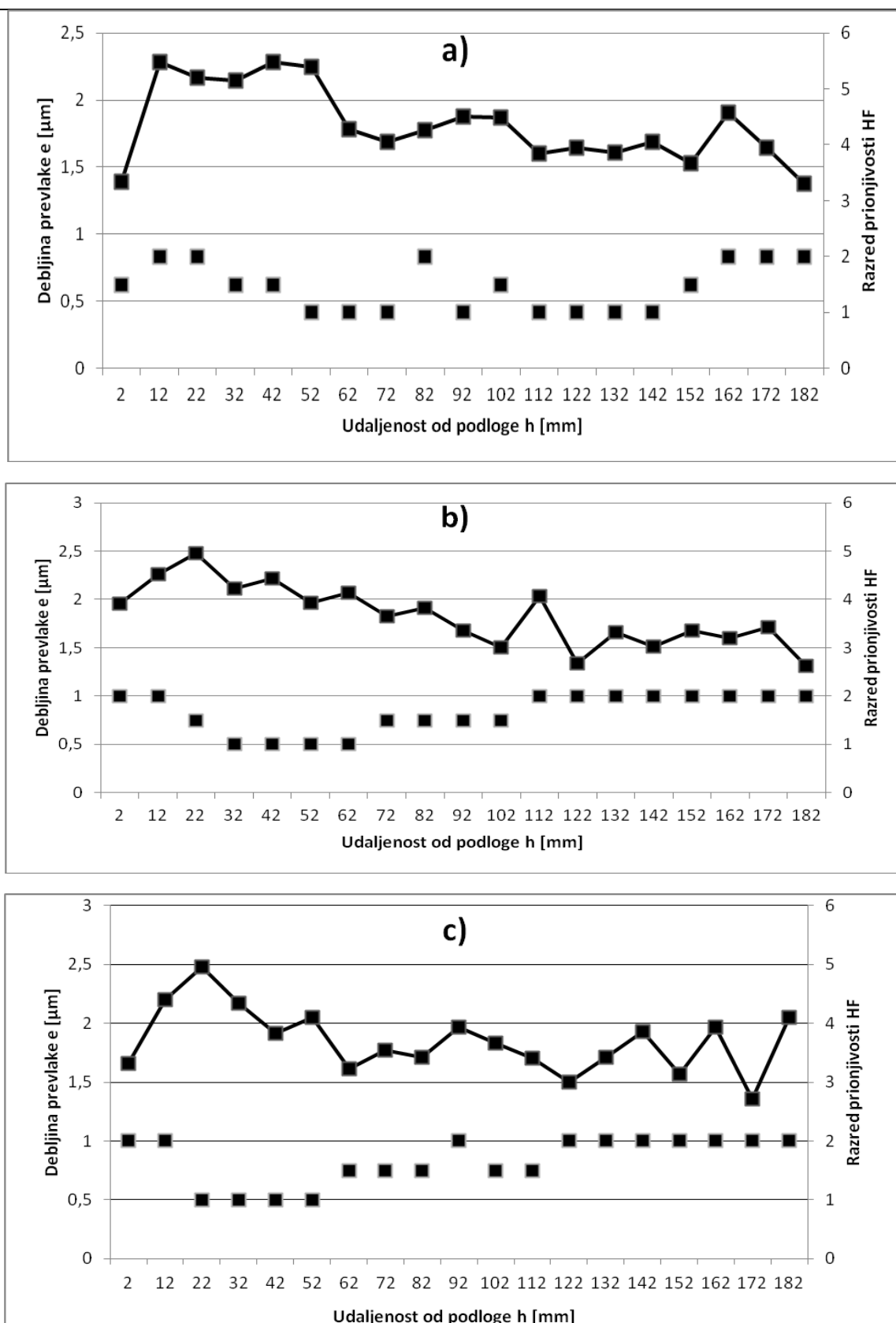
Analizom rezultata prionjivosti prevlake na prednjoj plohi, uočava se da nešto veći broj otisaka s lijeve strane prednje plohe zauzima mjesto u razredu HF1. Otisci 0L1, 0L6-0L8 i 0L10-0L16 pripadaju u najviši razred kvalitete prionjivosti. Sukladno tome, na desnoj strani, otisci 0D4-0D8, 0D9 i 0D12-0D15 spadaju u najviši razred prionjivosti. Ostali otisci lijeve i desne strane prednje plohe uzorka pripadaju u razred prionjivosti HF2 koji predstavlja dobru prionjivost prevlake na površinu uzorka.

Analizom rezultata prionjivosti prevlake na stražnjoj plohi, uočava se da nešto veći broj otisaka desne strane zauzima mjesto u razredu HF1. Otisci 1D4-1D10 pripadaju u najviši razred kvalitete prionjivosti. Sukladno tome, na lijevoj strani, otisci 1L3-1L7 i 1L11 pripadaju u najviši razred prionjivosti. Ostali otisci lijeve i desne strane odovaraju razredu prionjivosti HF2.

Analizom rezultata prionjivosti prevlake na bočnoj plohi, uočava se da nešto veći broj otisaka desne strane zauzima mjesto u razredu HF1. Otisci 2D3-2D9 pripadaju u najviši razred kvalitete prionjivosti. Sukladno tome, na lijevoj strani, otisci 2L3-2L6 i 2L11-2L12 također pripadaju u najviši razred prionjivosti. Ostali otisci lijeve i desne strane pripadaju u razred prionjivosti HF2.

Iz navedenog se primjećuje ujednačenost kvalitete prionjivosti prevlake u odnosu na orijentaciju uzorka. Nakon početne nešto slabije prionjivosti prevlake uz samu podlogu (HF2 razred), otisci na udaljenosti od podloge od 20-70 mm pokazuju odličnu prionjivost prevlake (HF1 razred). Daljnim udaljavanjem od podloge dolazi do ujednačene ali i nešto slabije kvalitete prionjivosti prevlake (HF2 razred) na svim trima plohama.

Slika 53 prikazuje ovisnost prionjivosti i debljine prevlake ispitivanog uzorka svih triju ploha. Uočava se da je kvaliteta prionjivosti prevlake proporcionalna povećanju debljine prevlake. Kvaliteta prionjivosti i debljina prevlake, nakon svog vrhunca (30 do 60 mm od podloge), postupno se smanjuju prema krajnjim otiscima.



**Slika 53** Prikaz međusobne ovisnosti prionjivosti i debljine prevlake ispitivanog uzorka:  
a) prednja ploha, b) stražnja ploha, c) bočna ploha

## 5. ZAKLJUČAK

U svrhu ispitivanja utjecaja debljine prevlake PACVD TiN na prionjivost, alatni čelik za topli rad X38CrMoV5–3 prevučen je prevlakom TiN. U radu su provedena ispitivanja debljine prevlake, prionjivosti te nanotvrdoće. Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Položaj obratka u odnosu na smjer nastrujavanja plinova značajno ne utječe na debljinu prevlake niti na kvalitetu prionjivosti prevlake.
- Promjena debljine prevlake ovisna o udaljenosti od podloge (katode) na koju je uzorak bio oslonjen tijekom prevlačenja upućuje na pojavu nejednoličnog nanošenja TiN prevlake po visini uzorka. Područje s najvećom debljinom prevlake nalazi se na udaljenosti od 10 do 50 mm od podloge (katode).
- Za postizanje jednolične debljine PACVD prevlake preporučuje se odmaknuti prevlaćene obratke od katode postavljanjem oslonaca minimalne visine 10 mm.

U daljnjim ispitivanjima preporučuje se istražiti utjecaj nagiba i zaobljenja prevlaćene plohe obratka na debljinu i adhezivnost TiN prevlake.

## LITERATURA

- [1] I. Budić: Posebni ljevački postupci, 2. Dio, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2009.
- [2] B. Bauer, I. Mihalic: Osnove tehnologije lijevanja, Autorizirana skripta, FSB, Zagreb, 2012.
- [3] D. Landek: Predavanja iz kolegija „Posebni metalni materijali”, Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2016.
- [4] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2013.
- [5] [http://www.uddeholm.com/files/PB\\_vidar\\_1\\_esr\\_english.pdf](http://www.uddeholm.com/files/PB_vidar_1_esr_english.pdf)
- [6] D. Landek: Vježba 10. iz kolegija „Toplinska obrada”, FSB, Zagreb, 2015.
- [7] B. Matijević: Predavanja iz kolegija „Tribologija i inženjerstvo površina ”, FSB, Zagreb, 2015.
- [8] D. Krumes: Toplinska obradba, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2000,
- [9] B. Matijević: Predavanja iz kolegija „Toplinska obrada”, FSB, Zagreb, 2015,
- [10] [http://www.durferit.de/media/pdf/Tenifer\\_QPQ\\_eng.pdf](http://www.durferit.de/media/pdf/Tenifer_QPQ_eng.pdf)
- [11] S. Kovačić: Vježba 4. Iz kolegija „Tribologija i inženjerstvo površina”, FSB, Zagreb, 2015.
- [12] C. Mittere, F. Holler, D. Reitberger, E. Badisch, M. Stoiber, C. Lugmair, R. Nöbauer, Th. Muller, R. Kullmer: Industrial applications of PACVD hard coatings, Surface and Coatings Technology, no.163-164, pp. 716-722, 2003.
- [13] F. Cajner, D. Landek, H. Rafael, J. Jačan, D. Bogdanić: Wear resistance of TiN/TiCN and TiN/Ti-B-N multilayer coatings fabricated by the pulsed DC PACVD process on K390 MC cold work tool steel, Proceeding of the EU Conference on Heat Treatment and 22nd IFHTSE Congress, Venice, Italy, 20-22. 05. 2015.
- [14] <http://www.arise.com.hr/pacvd-+-nitriranje-u-plazmi/>
- [15] Lj. Stamenković: Hemijska depozicija prevlaka iz parne faze, Stručni rad, Zaštita materija 48, broj 2, 2007.



- 
- [16] D. Heim, F. Holler, C. Mittererb: Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting, *Surface and Coatings Technology*, no.116-119, pp. 530-536, 1999.
- [17] S. Ma, Y. Li, K. Xu: Investigation on processing of industrial set-up plasma enhanced chemical vapor deposition with pulsed d.c. power, *Surface and Coatings Technology*, no. 131, pp.131-135, 2000.
- [18] <https://tools.jcb.com/~/asset/4/12624.ashx?format=40%7C10000&u=0&r=0>
- [19] [http://d2n4wb9orp1vta.cloudfront.net/resources/images//cdn/cms/PM1212\\_GuideToInsert.b.jpg](http://d2n4wb9orp1vta.cloudfront.net/resources/images//cdn/cms/PM1212_GuideToInsert.b.jpg)
- [20] [http://www.dovers.hr/upload\\_data/site\\_photos/saacke\\_rz\\_waelzfraeser\\_3a.jpg](http://www.dovers.hr/upload_data/site_photos/saacke_rz_waelzfraeser_3a.jpg)
- [21] R. Suchentrunk, H.J. Fuesser, G. Staudigl, D. Jonke, M. Meyer: Plasma surface engineering – inovative processes and coating systems for high-quality products, *Surface and Coatings Technology*, no. 112, pp. 351-357, 1999.
- [22] [http://www.ceramed.pt/images/pvd\\_1\\_grad.jpg](http://www.ceramed.pt/images/pvd_1_grad.jpg)
- [23] Tribotechnic, Calotester user's guide
- [24] D. Landek, Vježbe iz kolegija „*Tribologija i inženjerstvo površina*”, FSB,, Zagreb, 2015.
- [25] S. Kovačić: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [26] V. Ivušić, M. Franz, Đ. Španiček. L. Ćurković: *Materijali 1*, FSB, Zagreb, 2011.
- [27] K. Grilec, S. Jakovljević: *Tribologija*, Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2015.
- [28] I. Smolčić: Utjecaj načina šaržiranja obradaka na svojstva PACVD prevlaka, Završni rad, FSB, Zagreb, 2016.